Paulo Roberto Vieira da Silva Junior

Microeletrodo de irídio com filme de mercúrio eletrodepositado para medidas *in-situ* de íons metálicos e pesticidas em solos e águas naturais

Tese apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos, da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Área de concentração:
Química Analítica.

Orientador: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz

São Carlos
2009

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação a
versão original, sob a exclusiva responsabilidade
do autor.

São Carlos 07/07/2009

Paulo Roberto Vieira da Silva Junior

Dedicatória

À minha mãe, que usou de todas as suas forças para fazer de mim o que sou hoje, superando, sozinha, obstáculos e preconceitos em sua jornada, com força, princípios e valores.

Agradecimentos

Agradeço acima de tudo à minha família, Elisabeth, minha mãe, e Fernanda e Renata, minhas irmãs, cujo suporte e força serviram de apoio e inspiração ao longo de toda minha vida e carreira.

À minha noiva, Michelle, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos me aconselhando e me apoiando, e a quem dedico todo o meu amor.

Aos meus sogros, Vitor e Mércia, e meu cunhado, Vitor, que foram como uma segunda família para mim em São Carlos, me acolhendo como a um filho.

Ao meu irmão Leonardo, conselheiro, amigo, parceiro, com quem dividi a minha vida São Carlense, e que, sem dúvida, é um modelo de vida para mim.

Aos meus amigos de faculdade, Erick, Ivan, Paulo, Thiago, Rogerio, Ademar, Glauco, Gislaine, Fábio, Binha, Daniela, Tony, e a todos que passaram pela minha vida e que sempre me estenderam a mão e me apoiaram, nas horas de alegria e de dificuldade.

Aos meus amigos de infância, Daniel, Fernanda, Adriano, Sandra, Frederico, Luciana e Diego, que mesmo longe sempre serviram de norte para a minha conduta, e por quem nutro profunda admiração e respeito. São as verdadeiras pessoas que têm o meu amor nessa vida.

Ao meu orientador, Carlos Vaz, que me moldou no profissional que sou hoje. Seus valiosos ensinamentos técnicos e postura ética me acompanharão para sempre.

Aos meus colegas da EMBRAPA, que formam uma grande família e onde sempre me senti em casa para trabalhar e progredir como químico.

À FAPESP pela bolsa concedida (proc. 03/07810-6R).

Aos meus professores e corpo técnico da Universidade de São Paulo, minha segunda casa, minha escola da vida.

Ao meu grande amigo e chefe, Daniel Brunetto, que me deu uma chance e mostrou meu verdadeiro valor como profissional. Seus conselhos e ensinamentos me dão a maturidade profissional e a competência que levo comigo em todos os lugares por onde passo.

Por fim, agradeço ao meu maior amigo e espírito guardião, André Ricardo Munhoz. Sua curta vida e sua intensa amizade e paixão por cada dia me fazem perceber o que realmente importa para um ser humano. Sigo sempre contigo ao meu lado meu amigo.

Epígrafe

VENI, VIDI, VICI

JÚLIO CÉSAR, 47 a.C.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Considerações Gerais.....	1
1.2. Técnicas eletroanalíticas.....	7
Voltametria cíclica.....	8
Técnicas pulsadas de varredura do potencial.....	10
Cronoamperometria.....	10
Voltametria de pulso diferencial.....	12
Voltametria de redissolução anódica.....	14
1.3. Ultramicroeletrodos.....	16
1.4. Amostras Naturais.....	18
Solos.....	19
Águas Naturais.....	23
1.5. Analitos Estudados.....	25
Cu.....	25
Cd.....	28
Pb.....	30
Paration Metílico.....	32
1.6. Métodos eletroanalíticos para a determinação dos analitos de interesse.....	34
2. Objetivos Gerais.....	36
3. Parte experimental.....	37
3.1. Construção e caracterização do ultramicroeletrodo de Ir com Hg eletrodepositado.....	37
3.2. Desenvolvimento das metodologias eletroanalíticas para determinação dos pesticidas e metais.....	38
3.2.1. Otimização da velocidade de varredura, pH e condições de pré-acumulação do analito.....	39
Velocidade de Varredura.....	39
Condições de pré-acumulação de analito e pH de trabalho.....	39

3.2.2. Estudo da estabilidade do filme de Hg.....	40
Paration Metílico.....	40
Metais.....	40
3.2.3. Construção das curvas analíticas.....	41
3.2.4. Experimentos de recuperação/validação.....	42
3.2.5. Estudos com mistura dos metais.....	42
3.3. Experimentos com solos.....	43
3.3.1. Determinação do perfil de resposta dos analitos em solução de solo.....	43
3.3.2. Isotermas de adsorção dos analitos.....	43
3.3.3. Experimentos in-situ: construção da cela eletroquímica porosa.....	46
3.3.4. Experimentos in-situ: curva de adsorção em função do tempo para os analitos em amostras sólidas de solo.....	47
3.4. Experimentos com amostras de águas naturais e solos utilizando a célula eletroquímica porosa.....	48
4. Resultados e discussão.....	50
4.1. Caracterização do ultramicroeletrodo de irídio.....	50
4.2. Eletrodeposição do filme de Hg.....	55
4.3. Desenvolvimento das metodologias para determinação dos pesticidas e metais.....	61
4.3.1. Voltamogramas cíclicos.....	61
4.4. Otimização da velocidade de varredura, condições de pré-acumulação do analito e pH de trabalho.....	63
4.4.1. Velocidade de varredura.....	63
4.4.2. Condições de pré-acumulação do analito e pH de trabalho.....	65
Cobre.....	65
Chumbo.....	67
Cádmio.....	69
4.4.3. Estudo de estabilidade do filme de Hg.....	71
Paration Metílico.....	71
Cobre.....	74
Chumbo.....	77

Cádmio.....	80
4.5. Curvas Analíticas.....	86
Paration Metílico.....	86
Cobre.....	88
Chumbo.....	91
Cádmio.....	94
4.6. Experimentos de recuperação / validação.....	97
Paration Metílico.....	97
Cobre.....	99
Chumbo.....	101
Cádmio.....	102
4.7. Comparativo dos resultados de reprodutibilidade das curvas analíticas e de recuperação dos analitos.....	104
4.8. Experimentos com mistura de metais.....	105
4.9. Experimentos com amostras de solo.....	109
4.9.1. Determinação do perfil de resposta dos analitos em solução de solo.....	109
Paration Metílico.....	109
Cobre.....	112
Chumbo.....	114
Cádmio.....	116
4.10. Isotermas de Adsorção.....	119
Paration Metílico.....	122
Cobre.....	124
Chumbo.....	127
Cádmio.....	129
4.11. Experimentos <i>in-situ</i> : construção da cela eletroquímica porosa.....	134
4.12. Experimentos <i>in-situ</i> : dinâmica da percolação dos solutos.....	143
4.13. Experimentos com amostras naturais.....	151
5. Conclusões.....	158
6. Referências Bibliográficas.....	161

Lista de Figuras

Figura 1 –	Esquema ilustrativo da variação de potencial na voltametria cíclica	9
Figura 2 –	Esquema ilustrativo da aplicação de pulsos na VPD (Adaptado de Brett, 1993)	13
Figura 3 –	Transporte de massa e difusão para eletrodos convencionais e ultramicroeletrodos. (C/C^∞_0 é a razão entre a concentração na superfície do eletrodo e a concentração no seio da solução, x (cm) é a distância da superfície do eletrodo e t (s) é o gradiente, em termos de tempo, de concentração de espécies)	17
Figura 4 –	Proporção das fases sólida, líquida e gasosa em uma região superficial de um solo considerado ideal para o crescimento de plantas (Adaptado de Meurer, 2006)	20
Figura 5 –	Interação da solução com a fase sólida, líquida e gasosa, com as plantas e microorganismos (Adaptado de Meurer, 2006)	22
Figura 6 –	Estrutura molecular do inseticida paration metílico	33
Figura 7 –	Esquema ilustrativo da construção do ultramicroeletrodo de irídio (150 μm de diâmetro)	37
Figura 8 –	Extratores de solução do solo e cela eletroquímica combinada	47
Figura 9 –	Sistema utilizado para medidas in-situ no solo, composto de célula eletroquímica porosa, caixa de acrílico e potenciosatato portátil	49
Figura 10 –	Voltamogramas cíclicos dos ultramicroeletrodos de platina (a) e Irídio (b), em meio ácido (H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}) e velocidade de varredura 10 mV s^{-1}	51
Figura 11 –	Voltamogramas cíclicos com ultramicroeletrodos de platina (a) e Irídio (b), em solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1}	53
Figura 12 –	Cronoamperogramas obtidos para os ultramicroeletrodos de platina (a) e irídio (b), em solução aquosa de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ conforme tabela 6, em diferentes tempos, com potenciais de -0,2 e -0,4V aplicados respectivamente em cada eletrodo	57
Figura 13 –	Carga acumulada em função do tempo de recobrimento, para os eletrodepósitos de filme de mercúrio em solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, para a platina (a) e irídio (b). Potenciais de eletrodeposição de -0,2 V e -0,4 V, respectivamente	58
Figura 14 –	Fotos com ampliação em microscópio ótico do ultramicroeletrodo de Ir com diferentes tempos de deposição de Hg. A = Antes da deposição, B = 2400 s de deposição, C = 3600 s de deposição	59
Figura 15 –	Fotos com ampliação ao microscópio ótico dos ultramicroeletrodos de platina ($d = 10 \mu\text{m}$) e irídio ($d = 150 \mu\text{m}$) com e sem deposição de mercúrio	60
Figura 16 –	Voltamogramas cíclicos sucessivos de soluções aquosas, sem adição de eletrólito suporte, contendo 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de paration metílico em pH 6,5 e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (a), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em pH 6,8 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (b), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em pH 6,0 e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (c) e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em pH 7,0 e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (d)	62

- Figura 17 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em diferentes velocidades de varredura com ultramicroeletrodo de irídio recoberto com filme fino de Hg em solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de paration metílico em pH 7,0 (a), Cu em pH 6,8 (b), Pb em pH 6,0 (c) e Cd em pH 7,0 (d). Altura de pulso de 50 mV 64
- Figura 18 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (pH 6,8) com variação de potencial de pré-accumulação (-0,9 a -1,7 V). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso=50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$ 66
- Figura 19 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com variação de pH da solução (3,6 a 8,1). $V = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$. pH ajustados com HNO_3 e NH_4OH em soluções diluídas 67
- Figura 20 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) obtidos para uma solução aquosa de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 6,0), sem adição de eletrólito suporte, com variação de potencial de pré-accumulação de -1,1 a -1,7 V. $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$ 68
- Figura 21– Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ com variação de pH da solução (4,1 a 8,4). Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$. pH ajustados com HNO_3 e NH_4OH 68
- Figura 22 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 7,1) e variação da corrente de pico (b) em função do potencial de pré-accumulação (-1,1 a -1,7V). Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$ 69
- Figura 23 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, sem adição de eletrólito suporte, com variação de pH da solução de 4,1 a 8,2. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$. pH ajustados com HNO_3 e NH_4OH 70
- Figura 24 – Voltamogramas de pulso diferencial em 50 varreduras sucessivas 3 diferentes eletrodepósitos de Hg no ultramicroeletrodo de Ir (a, b, c) e as correntes de pico obtidas (d) e normalizadas (e) em função do número de varreduras. Concentração do paration metílico de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ em solução aquosa, sem a adição de eletrólito suporte, pH 6,8, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e altura de pulso de 50 mV 73

- Figura 25 – Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em solução aquosa, sem a adição de eletrólito suporte, pH 6,8, nas concentrações de 10 (a), 1 (b) e $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (c) para 40 varreduras sucessivas. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$; $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV. Em d) é apresentada a variação da corrente de pico em função do número de medidas, em e) com fatores de multiplicação e em f) as correntes são normalizadas com os quatro primeiros pontos 76
- Figura 26 – Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 6,0), nas concentrações de 50 (a), 10 (b) e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (c) para 40 varreduras sucessivas. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV. Em d) é apresentada a variação das correntes de pico com o número de medidas, em e) com fatores de multiplicação e em f) as correntes são normalizadas com os quatro primeiros pontos medidos 79
- Figura 27 – Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 7,1), nas concentrações de 50 (a), 10 (b) e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (c) para 40 varreduras sucessivas. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV. Em d) é apresentada a variação das correntes de pico com o número de medidas, em e) com fatores de multiplicação e em f) as correntes são normalizadas com os quatro primeiros pontos medidos 83
- Figura 28 – Correntes de pico (normalizadas) de oxidação do cobre, chumbo e cádmio por redissolução anódica e de redução do paration metílico com medidas sucessivas (média dos três experimentos com diferentes concentrações dos íons metálicos e três repetições para o paration metílico) 84
- Figura 29 – Médias das correntes de pico de oxidação (40 medidas sucessivas) em função da concentração do íon metálico 85
- Figura 30 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) para o paration metílico obtidos em diversas concentrações em solução aquosa, com adição de 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,8 e curvas analíticas (b), obtidos com ultramicroeletrodo de irídio com eletrodepósito de mercúrio. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV 87
- Figura 31 – Correntes de pico normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica 88
- Figura 32 – Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curvas analíticas obtidas (b) para o cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) em solução aquosa em diferentes concentrações, com adição de 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,8). Cada experimento realizado em um novo filme de Hg eletrodepositado. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, veloc. varredura: 2 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV 89

Figura 33 –	Correntes de pico de oxidação do cobre normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica	91
Figura 34 –	Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curvas analíticas obtidas (b) para uma solução de Pb(II) em diferentes concentrações em água pH 6,0. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Voltametria de pulso diferencial, veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV	92
Figura 35 –	Correntes de pico de oxidação do chumbo normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica	94
Figura 36 –	Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curvas analíticas obtidas (b) para uma solução de Cd(II) em água pH 7,1. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV	95
Figura 37 –	Correntes de pico de oxidação do Cd(II) normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica.	97
Figura 38 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o experimento de recuperação em solução aquosa de paration metílico (com adição de 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,8) em três concentrações diferentes ($12, 25 \text{ e } 40 \mu\text{g mL}^{-1}$). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV.	98
Figura 39 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de três amostras contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nas concentrações de $5, 2,5 \text{ e } 0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ em água + 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Experimento de recuperação). $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.	100
Figura 40 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de três amostras contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 6,0) nas concentrações de $5, 2,5 \text{ e } 0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Experimento de recuperação). $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.	101
Figura 41 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de três amostras contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 7,1) nas concentrações de $5, 2,5 \text{ e } 0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Experimento de recuperação). $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.	103
Figura 42 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica sucessivos de uma solução contendo Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na razão 1:1:1 à $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , Altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.	106
Figura 43 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de uma solução de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$ cada íon) com varreduras individuais nas janelas de potenciais de oxidação de cada íon, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, Altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.	108

Figura 44 –	Voltamogramas de pulso diferencial para o paration metílico (50 $\mu\text{g mL}^{-1}$) em tampão fosfato e solução de solo. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV.	110
Figura 45 –	Voltamogramas de pulso diferencial dos dois experimentos de adição padrão de paration metílico em solo (a, b), correntes de pico obtidas (c) e comparação com a curva analítica em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV.	111
Figura 46 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos por redissolução anódica, com adição padrão de Cu(II) em solução de solo pH 7,1 e curvas analíticas para os três experimentos e média. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.	113
Figura 47 –	Comparação das curvas analíticas obtidas em tampão fosfato e na solo de solo, para a determinação do cobre.	114
Figura 48 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos por redissolução anódica com adição padrão de Pb(II) em solução de solo pH 7,7 e curvas analíticas para os três experimentos e média. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.	115
Figura 49 –	Comparação das curvas analíticas do chumbo obtidas em água e em solo, para a determinação do chumbo.	116
Figura 50 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos por redissolução anódica, com adição padrão de Cd(II) em solução de solo pH 7,3 (a,b) e curvas analíticas para os dois experimentos e média (b) e comparação com a curva analítica obtida em solução aquosa. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV.	118
Figura 51 –	Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curva analítica em duplicata (b) obtidos para o paration metílico na solução de branco (CaCl_2 pH 6,5) com ultramicroeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e altura de pulso de 50 mV.	122
Figura 52 –	Voltamogramas de pulso diferencial das amostras de solo com paration metílico, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).	123
Figura 53 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) e curva analítica (b) obtidos para o cobre na solução de branco (solução de solo pH 6,0) com ultramicroeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Voltamogramas obtidos em duplicata para cada ponto de concentração.	125
Figura 54 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica das amostras de solo com cobre, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).	126

Figura 55 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) e curva analítica (b) obtidos para o chumbo na solução de branco (Água pH 7) com ultramicroeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Voltamogramas obtidos em duplicata para cada ponto de concentração.	127
Figura 56 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica das amostras de solo com chumbo, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).	128
Figura 57 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) e curva analítica (b) obtidos para o cádmio na solução de branco (Água pH 5,8) com ultramicroeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Voltamogramas obtidos em duplicata para cada ponto de concentração.	130
Figura 58 –	Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica das amostras de solo com cádmio, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).	131
Figura 59 –	Dispositivo para medidas <i>in-situ</i> : cápsula porosa para extração da solução do solo e acondicionamento dos eletrodos de trabalho, referência, contra eletrodo e tubo para a aplicação de vácuo.	135
Figura 60 –	Conjunto Palm-Sens [®] , Palmtop, dispositivo com cápsula porosa e o conjunto de três eletrodos (a) e os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução aquosa de Cd(II) $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (b). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.	136
Figura 61 –	Voltamogramas de pulso diferencial de soluções $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb (a), Cu (b) e do inseticida paration metílico (c) obtidos em água com o conjunto Palm-Sens [®] , Palmtop, dispositivo com cápsula porosa e o conjunto de três eletrodos. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} para o Pb e o Cu e de 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (apenas para o Pb e o Cu).	138
Figura 62 –	Voltamogramas de pulso diferencial sucessivos de uma solução contendo Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na razão 1:1:1 à $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ utilizando o conjunto Palm-Sens [®] , Palmtop, dispositivo com cápsula porosa e o conjunto de três eletrodos (a) e o potenciostato da Autolab [®] com os três eletrodos em cela convencional de vidro (b). Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , Altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.	140
Figura 63 –	Novo protótipo de cela eletroquímica com cápsula porosa cerâmica (a) aplicado em solo (b) e em funcionamento com solução já extraída para o interior da cela (c).	142
Figura 64 –	Foto do novo protótipo de cela eletroquímica com cápsula porosa cerâmica com os três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo) inseridos e o tubo para aplicação de vácuo.	143
Figura 65 –	Montagem experimental de uma caixa de acrílico com solo e a cápsula porosa com o conjunto de três eletrodos para medida de metais <i>in-situ</i> com o Palm-sens [®] .	144

Figura 66 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solo após a adição de solução aquosa de paration metílico $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ (a), curva de decaimento de corrente para quatro tempos diferentes, após a adição (b) e curva analítica obtida em solo com o uso do potenciostato Autolab [®] (c).	146
Figura 67 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o conjunto cela/extrator de cápsula porosa em solo após a adição de solução aquosa ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) de Cd (a), Pb (b) e Cu (c) e curvas de decaimento da corrente com o tempo (d). Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.	148
Figura 68 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solo após a adição de solução aquosa de Cd, Pb e Cu na razão 1:1:1 em concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.	149
Figura 69 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para Cd e Pb (em uma mesma solução), e o inseticida paration metílico em águas naturais (Amostras A1, A2 e A3). Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} para os metais e 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (etapa de pré-acumulação apenas para os metais).	152
Figura 70 –	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para Cd, Pb e o inseticida paration metílico em dois solos (Amostras LVA e LR). Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} para os metais e 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (etapa de pré-acumulação apenas para os metais).	154
Figura 71 –	Curvas analíticas obtidas para o inseticida paration metílico (a), Cd (b) e Pb (c) em águas naturais e dois solos. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} para os metais e 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (etapa de pré-acumulação apenas para os metais).	155

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Propriedades físico-químicas das amostras de solo estudadas.	45
Tabela 2 –	Teores de argila, silte e areia das amostras de solo estudadas	45
Tabela 3 –	Parâmetros e características das amostras de águas naturais coletadas	50
Tabela 4 –	Potenciais de meia-onda, correntes limitantes no estado estacionário e densidade de corrente (corrente / $[K_4Fe(CN)_6]$ x área), obtidos para os ultramicroeletrodos de platina e irídio	53
Tabela 5 –	Cálculo dos tempos necessários para recobrimento dos ultramicroeletrodos	55
Tabela 6 –	Parâmetros de recobrimento para os ultramicroeletrodos utilizados	57
Tabela 7 –	Correntes médias e variações estatísticas para 40 varreduras sucessivas em um mesmo eletrodepósito para cada concentração de Cu(II)	77
Tabela 8 –	Correntes médias e variações estatísticas para 40 varreduras sucessivas em solução de 1, 10 e 50 $\mu g mL^{-1}$ de chumbo	80
Tabela 9 –	Correntes médias e variações estatísticas para 40 varreduras sucessivas em solução de 1, 10 e 50 $\mu g mL^{-1}$ de cádmio	83
Tabela 10 –	Correntes de pico (nA) e coeficientes de variação nas adições padrão de Cu(II) em diferentes experimentos com diferentes eletrodepósitos de Hg	90
Tabela 11 –	Correntes de pico (nA) e coeficientes de variação nas adições padrão de Pb(II) em diferentes experimentos com diferentes eletrodepósitos de Hg	93
Tabela 12 –	Correntes de pico (nA) e coeficientes de variação nas adições padrão de Cd(II) em diferentes experimentos com diferentes eletrodepósitos de Hg	96

Tabela 13 –	Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 38, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 31). Corrente de referência em $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $102,5 \text{ nA}$.	99
Tabela 14 –	Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 39, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 33). Corrente de referência em $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $171,3 \text{ nA}$.	100
Tabela 15 –	Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 40, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 34).	102
Tabela 16 –	Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 41, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 35).	104
Tabela 17 –	Resumo dos parâmetros na otimização da metodologia de determinação dos quatro analitos estudados. E_{ac} de $-1,1\text{V}$ e t_{ac} de 300s para todos os metais.	105
Tabela 18 –	Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do paration metílico em solo (Figura 52), com concentração inicial variando de $0,1$ a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$.	124
Tabela 19 –	Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do Cu(II) no solo (Figura 54), com concentração inicial variando de $0,1$ a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ (10 amostras).	126
Tabela 20 –	Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do Pb(II) no solo (Figura 56), com concentração inicial variando de $0,1$ a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ (10 amostras).	129
Tabela 21 –	Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do Cd(II) no solo (Figura 58), com concentração inicial variando de $0,1$ a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$.	132
Tabela 22 –	Valores dos coeficientes de adsorção de Freundlich e de partição obtidos para o paration metílico, Cu , Pb e Cd .	132

Tabela 23 – Médias das correntes de pico (três medidas), desvios padrão (DP) e coeficientes de variação (CV) dos voltamogramas do Cd, Pb, Cu e paration metílico utilizando o potenciostato portátil Palm-Sens® e o dispositivo com cápsula porosa com os três eletrodos em solução aquosa desses analitos.	139
Tabela 24 – Correntes de pico iniciais e finais em função do tempo para as análises individuais e em conjunto de Cd, Pb e Cu, variação das correntes e perda de corrente de pico após 60 minutos.	150
Tabela 25 – Limites de detecção obtidos para o Cd, Pb e paration metílico nas cinco amostras estudadas.	156

Lista de Símbolos e Abreviaturas

- AdSV - Anodic Stripping Voltammetry / Voltametria de redissolução anódica
- UMEs - Ultramicroeletrodos
- °C - Graus celsius
- VPD - Voltametria de pulso diferencial
- ppb - Parte por bilhão
- iR - Queda ôhmica (produto $i \times R$)
- AAS - Atomic Absorption Spectroscopy / Espectroscopia de Absorção Atômica
- VOQ - Voltametria de Onda Quadrada
- ECS - Eletrodo de Calomelano Saturado
- E_{ac} - Potencial de pré-acumulação
- t_{ac} - Tempo de pré-acumulação
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- rpm - Rotações por minuto
- ϕ - Diâmetro
- LVA - Latossolo Vermelho Amarelo
- LR - Latossolo Roxo
- M.O.- Matéria orgânica
- C.T.C- Capacidade de troca catiônica
- mmol_c - Milimol de carga
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- CNPDia - Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária
- CPPSE - Centro de Pesquisa Pecuária Sudeste
- $E_{1/2}$ - Potencial de meia-onda
- i_d - Corrente limitante no estado estacionário
- I_d - Densidade de corrente
- I_P - Corrente de pico

LD - Limite de detecção

CV - Coeficiente de variação

DP - Desvio padrão

RESUMO

SILVA JR, P.R.V. **Microeletrodo de irídio com filme de mercúrio eletrodepositado para medidas *in-situ* de íons metálicos e pesticidas em solos e águas naturais.** 2009. 164 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

Neste trabalho foram desenvolvidas metodologias para a determinação de substâncias de interesse, como metais pesados (micronutrientes e contaminantes), macronutrientes e pesticidas em solo e águas naturais com ultramicroeletrodo de irídio recoberto com filme de Hg eletrodepositado (UME Ir-Hg) e técnicas voltamétricas, utilizando uma cápsula porosa de cerâmica como cela eletroquímica.

As metodologias de medidas com os ultramicroeletrodos foram desenvolvidas inicialmente em condições controladas e posteriormente aplicadas a medidas *in-situ*, com experimentos com águas naturais e solos, conduzidos em laboratório e também com posteriores medidas em amostras reais.

Segundo os resultados obtidos foi possível explorar as metodologias voltamétricas, principalmente as de pulso e redissolução anódica, como ferramentas para estudos *in-situ* dos metais Cd(II), Pb(II) e Cu(II) e do inseticida organofosforado paration metílico, substâncias de grande interesse, obtendo-se um bom nível de repetibilidade e sensibilidade, com limites de detecção em amostras reais de centenas de ppb's.

Palavras-chave: Microeletrodos, solos, águas naturais, íons metálicos, inseticidas, medidas *in-situ*.

ABSTRACT

SILVA JR, P.R.V. **Hg plated Ir-based microelectrode for in-situ measurement of metallic ions and pesticides in soils and natural waters.** 2009. 164 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2009.

In this work a methodology for determination of metallic ions (micronutrients and contaminants), macronutrients and pesticides in soil and natural waters was developed using an Hg plated iridium based ultramicroelectrode and voltammetric techniques, using a ceramic capsule as an electrochemical cell.

The measurement procedures were developed initially in controlled conditions and therefore applied to *in-situ* measurements, in soil and natural waters, performed in lab and with real field samples.

Regarding the obtained results it was possible to explore the voltammetric techniques, mainly the pulsed and stripping ones, as tools for *in-situ* determination of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and the insecticide methyl parathion, with good reproducibility and sensibility, with detection limits in the order of hundreds of parts per billion.

Keywords: Microelectrodes, soil, natural waters, metallic ions, insecticides, in-situ measurements.

1. Introdução

1.1. Considerações Gerais

As questões relativas ao meio ambiente e a preocupação em compreender os diversos fenômenos e comportamentos dos seus componentes (água, solo, plantas, animais e ar) têm tido grande destaque e relevância no cenário científico e político-econômico-social, dada à preocupação cada vez maior com o desenvolvimento sustentável das sociedades.

Dentro deste contexto, uma questão de grande importância é a determinação de substâncias de interesse agrícola como fertilizantes e pesticidas, e também ambiental como poluentes e contaminantes, e a avaliação dos seus comportamentos e efeitos no meio ambiente, como forma de compreender, minimizar e remediar possíveis danos ou de melhorar os níveis de produtividade agrícola de forma sustentável. Para tanto, há necessidade de metodologias analíticas eficazes para a avaliação dessas substâncias nas mais variadas matrizes e que sejam capazes de atuar de forma rápida, precisa e preferencialmente que possam atuar *in-situ* e em tempo real.

Neste sentido, as técnicas eletroanalíticas, aliadas ao uso de microeletrodos (UMEs) se apresentam como ferramentas poderosas para a determinação de substâncias de interesse ambiental e agrícola, dados a facilidade de operacionalização, rapidez e baixo custo dos métodos eletroanalíticos.

As técnicas eletroanalíticas, como os diferentes tipos de voltametrias, se caracterizam principalmente por não necessitarem, em muitos casos, de amostras previamente tratadas e pela sua rapidez de análise, com resultados podendo ser

obtidos em questão de minutos. Mas se limitam ao estudo de substâncias que sofram reações de oxi-redução quando da aplicação de um dado potencial (substâncias eletroativas), gerando uma corrente de resposta que pode ser medida e avaliada. Os microeletrodos se apresentam como uma opção interessante e com amplas possibilidades de aplicação com as técnicas eletroanalíticas, dadas as vantagens oriundas do seu tamanho e características de operação.

As características de alto transporte de massa dos microeletrodos têm sido usadas como diferencial em estudos voltamétricos nas mais diversas condições, normalmente adversas para estudos usando eletrodos convencionais (Vitre e Tercier, 1991). Esse aumento de transporte de massa na superfície do microeletrodo permite que ele opere com altas densidades de corrente sem a nucleação de bolhas em sua superfície, e os fazem bastante adequados para a voltametria de redissolução anódica (AdSV), uma vez que esse transporte de massa aumentado auxilia na pré-concentração de analitos (Tavares et al., 2001).

O grande desenvolvimento de tecnologias de microeletrodos voltamétricos e potenciométricos nas últimas décadas tem proporcionado um grande número de aplicações e estudos *in-situ* e *in-vivo* como, por exemplo, a avaliação de reações bioquímicas e eletroquímicas no interior de órgãos e células e outros meios biológicos (Wegner e Zimmermann, 2002; Carden et al., 2001; Matsuoka e Saito, 2000), a determinação de metais pesados e nitritos em águas naturais e alimentos (Silva et al., 2001), em vinagre e alimentos enlatados (Nobre e Mazo, 1997).

Para aplicações eletroanalíticas, os microeletrodos oferecem muitas vantagens, como por exemplo, a alta densidade de corrente, adequada relação sinal-ruído, análises em microsegundos com resolução espacial de micrômetros e independência

da hidrodinâmica, sobre os eletrodos convencionais. Todas essas características citadas são especialmente interessantes para a utilização dos microeletrodos voltamétricos e potenciométricos para a determinação de micronutrientes, metais pesados e outros contaminantes inorgânicos e orgânicos em solos e águas naturais.

Além das vantagens relacionadas com a miniaturização dos eletrodos, as quais possibilitam diversas aplicações *in-situ* e *in-vivo*, os microeletrodos não necessitam, em geral, a remoção do oxigênio ou a adição de eletrólitos suporte no analito (Silva et al., 1999). Este é um aspecto diferencial para análises de campo, onde muitas vezes a adição de eletrólito suporte ou a retirada de oxigênio dissolvido na solução não são possíveis. Os microeletrodos aparecem com grande potencial para aplicações *in-situ*, em conjunto com várias técnicas eletroanalíticas, principalmente as voltametrias de pulso e de redissolução anódica (AdSV) (Hasse et al., 1998; Daniele e Mazzocchin, 1993).

Para a técnica de AdSV, assim como para outras técnicas eletroanalíticas, o mercúrio é ainda o material sensor que oferece a maior faixa de domínio eletroativo devido ao seu alto sobrepotencial de hidrogênio. Microeletrodos de mercúrio podem ser obtidos pela deposição de filmes finos de mercúrio em uma base condutora (microdiscos, por exemplo) para formar um microeletrodo de mercúrio. Dentre os materiais que têm sido extensivamente utilizados como base condutora para microeletrodos de Hg estão o carbono, platina e ouro (Liu et al., 1997; Daniele et al., 1997 e Hepel e Osteryoung, 1986). Entretanto, devido suas solubilidades e molhabilidades com mercúrio esses substratos têm se mostrado de uso limitado para um procedimento eletroanalítico reproduzível, devido a formação de compostos intermetálicos e superfícies eletródicas não uniformes (Vitre e Tercier, 1991).

Mais recentemente, o irídio foi apresentado como um excelente substrato para a eletrodeposição de mercúrio, por ser inerte quimicamente, possuir alta condutividade elétrica, baixa solubilidade em mercúrio e uma molhabilidade superficial com mercúrio que favorece a formação de filmes semi-hemisféricos bem aderidos. Os resultados obtidos com o uso de irídio como substrato microeletródico mostram-se bastante reproduzíveis, sem interações intermetálicas que atrapalham as medidas, como acontece com eletrodos de platina, ouro e prata (Kounaves e Buffle, 1987; Kounaves e Deng, 1993; Tercier e Buffle, 1993 e Vitre e Tercier, 1991).

Alguns trabalhos com microeletrodos de irídio com diâmetros da ordem de centenas de micrometros (Golas et. al., 1987, Wechter e Osteryoung, 1989) mostraram que esses microeletrodos possuem um comportamento misto em termos de transporte de massa, com o transporte de massa total dado como uma contribuição de processos difusionais planares e não-planares. Desta forma, esses eletrodos possuem comportamento de microeletrodos em algumas condições, como é o caso do presente estudo onde são utilizados microeletrodos de irídio na forma de micro-disco com filme fino de mercúrio eletrodepositado, com diâmetro de 150 μm , sendo a difusão não-planar dada sob a forma de difusão hemisférica.

Microeletrodos de irídio com filme eletrodepositado de Hg aliados às técnicas eletroanalíticas têm sido utilizados para análises *in-situ* de metais pesados como chumbo, cádmio (Tercier et al., 1995) e cobre (Hasse et al., 1998) em águas naturais. No caso de estudos com a matriz solo há um número muito restrito de trabalhos, sendo realizados apenas estudos com a solução extraída do solo (Huebra et al., 2000) e não com medidas diretas (*in-situ*).

A carência de estudos diretos em solo se deve principalmente ao nível de

interferência encontrado nessas matrizes e à impossibilidade, até agora, de estudos em fase sólida de forma eficaz. Para estudos *in-situ* em solo, além da preocupação com a “agressividade” da matriz analítica, levando-se em conta a sua composição e o fato de ser uma amostra sólida porosa, deve se considerar a influência das diversas interações deste solo com microorganismos e as raízes das plantas.

Neste sentido, deve-se levar em conta a influência da região radicular das plantas presentes neste solo, uma vez que a maioria dos estudos em solos tem por objetivo a determinação e reconhecimento de substâncias nos níveis mais superficiais do solo (horizonte A), geralmente populados por plantas. Esta região de interface solo-raíz, chamada de rhizosfera, possui condições que diferem em diversos aspectos daquelas no volume global do solo. As raízes podem retirar íons da água preferencialmente levando a uma diminuição ou acumulação de íons na rhizosfera. Raízes também consomem ou liberam H^+ e HCO_3^- (e CO_2), os quais alteram o pH nesta região, em relação ao pH do solo. Adicionalmente o consumo ou a liberação de O_2 pelas raízes alteram o potencial redox do solo.

Exudados das raízes de baixo peso molecular podem mobilizar nutrientes minerais pouco solúveis tanto direta como indiretamente por meio do fornecimento de energia para a atividade microbiana na rhizosfera. Essas mudanças induzidas pelas raízes causam um gradiente, na direção radial e longitudinal das raízes. Esses gradientes são de importância crucial para a absorção de nutrientes minerais pelas plantas e são determinados por fatores químicos e físicos dos solos e também por fatores das plantas como das espécies e o padrão nutricional e pela atividade microbiana na rhizosfera (Marchner et al., 1998). Além disso, as reações físico-químicas entre as células das raízes, microorganismos e a solução do solo e fase sólida do solo

são críticas na determinação do impacto ambiental de contaminantes na saúde do ecossistema (McLaughlin et al., 1998). Sendo assim, a concentração de um íon particular na rhizosfera pode ser menor, similar ou maior que do volume do solo, dependendo da concentração da solução do solo, da taxa de liberação do íon para a superfície da raiz e a taxa de absorção pelas raízes.

A maioria das pesquisas de reações físico-químicas de nutrientes e de transporte e absorção de contaminantes no solo têm se baseado no uso de modelos que simulam as características do solo. A química de contaminantes é freqüentemente inferida do conhecimento das condições do solo e do resultado de estudos em laboratório, na ausência de condições reais, ou fiéis às reais normalmente encontradas em campo. Estudos visando a obtenção de informações detalhadas na química de nutrientes e contaminantes *in-situ* são, infelizmente raros (McLaughlin et al., 1998). Neste sentido, os microeletrodos voltamétricos e potenciométricos apresentam-se como uma metodologia com grande potencial para os estudos *in-situ* na rhizosfera.

A proposta do presente estudo é a de desenvolver um sistema analítico que possibilite a determinação e inferência a cerca do comportamento de substâncias de interesse em solos e águas naturais. A presente proposta consiste no desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas de determinação de metais e pesticidas *in-situ* com o uso de microeletrodos de irídio robustos para a detecção destas substâncias em sistemas naturais (solos e águas naturais) com o auxílio de uma cela eletroquímica com cápsula porosa especificamente desenhada para aplicações diretas em solo, visando medidas e aferições reais em campo.

1.2. Técnicas eletroanalíticas

Em princípio, as técnicas eletroanalíticas podem ser utilizadas para analisar qualquer espécie química que seja eletroativa, ou seja, que possa ser oxidada ou reduzida na superfície de um eletrodo. Estas técnicas podem ser utilizadas na determinação tanto de substâncias orgânicas, como pesticidas, como de metais em amostras de águas, solos, sedimentos e plantas, e outros meios, principalmente por procedimentos de redissolução, após a aplicação de um potencial de pré-concentração (McNeal et al., 1993). Além da alta sensibilidade, as técnicas eletroanalíticas possuem um nível de seletividade bastante satisfatório e podem ser utilizadas para a obtenção de informações fundamentais sobre propriedades eletroquímicas e comportamento da maioria das substâncias inorgânicas e orgânicas.

O princípio de funcionamento de uma técnica eletroanalítica consiste na obtenção de um sinal analítico, elétrico, oriundo de um estímulo também elétrico, que é passível de ser gerado graças à capacidade do meio no qual o sistema está inserido em conduzir corrente e na capacidade do analito em sofrer um processo de oxidação-redução.

As técnicas voltamétricas são um conjunto de técnicas eletroanalíticas cujo princípio básico consiste na medida da corrente gerada em um eletrodo em solução, em função do potencial aplicado neste eletrodo. O eletrodo responsável pelo sinal analítico é chamado de eletrodo de trabalho, sendo o potencial medido em referência a um segundo eletrodo, chamado de eletrodo de referência, e também de um contra-eletrodo.

Estas técnicas podem trazer muitas informações sobre os processos de oxidação-redução que ocorrem no sistema estudado, como, por exemplo, sobre a reversibilidade do processo e a existência de subprodutos de reação. No caso da voltametria cíclica este potencial é aplicado de forma cíclica numa faixa de potencial pré-estabelecida, já no caso da voltametria de pulso diferencial o potencial é aplicado na forma de pulsos. Cada uma destas técnicas gera informações que juntas trazem grandes esclarecimentos sobre os processos eletroquímicos pelo qual passa o sistema em estudo.

Voltametria cíclica

De todos os métodos disponíveis para se estudar processos eletroquímicos, os métodos de varredura de potencial são provavelmente os mais utilizados. Estes métodos consistem na aplicação de um potencial, sobre o eletrodo de trabalho, que é variado continuamente com o tempo, o que leva a reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução (reações faradaicas), e também possivelmente a uma adsorção de espécies de acordo com o potencial aplicado. Este potencial, basicamente, pode ser varrido de forma linear ou de forma cíclica, como é o caso da voltametria cíclica.

Na voltametria cíclica, a variação de potencial aplicado tem a forma triangular, isto é, o potencial é inicialmente levado a um potencial e depois retorna ao potencial de origem numa mesma velocidade (Skoog et al., 2006), como apresentado na Figura 1. A voltametria cíclica é uma importante ferramenta para o estudo de mecanismos e

velocidades de reações de oxirredução, a voltametria cíclica pode revelar intermediários, reversibilidade de processos, dentre outras informações.

Figura 1. Esquema ilustrativo da variação de potencial na voltametria cíclica.

A resposta (corrente) obtida é uma contribuição de duas correntes: Uma corrente faradaica, devido à reação no eletrodo, que é registrada na região relevante de potencial onde ocorre a reação e também uma contribuição da corrente capacitiva, originada a partir da carga da dupla camada, que atua como um capacitor durante a varredura. Esta segunda contribuição aumenta com a velocidade de varredura empregada e, portanto, em altas velocidades se faz necessária a subtração desta contribuição para uma leitura correta da corrente obtida.

Técnicas pulsadas de varredura do potencial

Uma outra forma de se varrer um potencial a fim de se obter uma corrente de resposta é pela aplicação de pulso, ou degrau, de potencial aplicado. A análise dos sistemas após esta perturbação gerada pelo pulso permite fazer deduções sobre reações na superfície do eletrodo e suas velocidades. Para compreender este conceito, o equivalente em cinética seria um salto de temperatura ou pressão. Degraus ou pulsos de potencial e de corrente geram informações complementares, pois, enquanto no caso anterior (voltametria cíclica) temos variações de potencial causando uma breve corrente de pico capacitiva (indesejável), no caso de pulsos uma parte da corrente aplicada, cujo valor varia provavelmente com o tempo, é sempre usada para carregar a dupla camada ao mesmo tempo em que o potencial varia (Brett, 1993).

Cronoamperometria

O estudo da variação da resposta da corrente com o tempo a um potencial constante é chamado de cronoamperometria. Quando se deixa de variar o potencial ao longo da varredura, mantendo-se um valor constante, i.e., partindo-se de um degrau de potencial em que não há reação para um potencial em se tem a reação eletroquímica, tem-se como corrente característica apenas a corrente resultante desta reação, a corrente faradaica. A contribuição capacitiva deixa de existir uma vez que não há o carregamento da dupla camada pela varredura de potencial (Brett, 1993).

Para o caso específico da reação de formação do filme de Hg sobre o microeletrodo de Ir, durante a nucleação devem-se levar em conta as possíveis

interações entre o Hg e o Ir, de forma a compreender a nucleação do filme sobre o substrato do eletrodo.

Considerando a reação de desproporcionamento do Hg(II), usado como fonte de alimentação de Hg para a formação do filme (solução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), tem-se a seguinte reação:

Embora no seio da solução haja apenas íons Hg(II), conforme algumas gotículas de Hg(0) se formam na superfície do eletrodo, pode também haver a formação de Hg(I) sobre o Ir como resultado da reação [1]. A constante de equilíbrio para a reação [1], K, pode ser computada através da equação de Nernst usando os pares $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ (E_0'), e $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0$ (E_0'') sendo:

$$E = E_0' + (RT/2F) \ln ([\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}]) \quad [2]$$

$$E = E_0'' - (RT/2F) \ln ([\text{Hg}_2^{2+}]) \quad [3]$$

Subtraindo-se as equações tem-se:

$$\text{Log } K = \ln([\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]) = (E_0'' - E_0')F/RT \quad [4]$$

O valor de K para a reação [1] é ≈ 130 à 25°C. Sendo assim, no equilíbrio, a concentração de Hg(I) será aproximadamente 130 vezes maior que a de Hg(II). Após a formação da monocamada de Hg(0) na superfície do eletrodo de Ir, a redução de Hg(II)

procede da seguinte forma. (Brett, 1993):

A exata nucleação do filme de mercúrio não pode ser prevista com exatidão, o que pode levar à diferenças entre os filmes formados para cada conjunto de varreduras gerando variações da ordem de até 10% nos sinais eletroquímicos obtidos.

Voltametria de pulso diferencial

As técnicas de pulso foram desenvolvidas inicialmente para o eletrodo de gota de mercúrio, sendo que objetivavam sincronizar os pulsos com o crescimento da gota para reduzir a contribuição da corrente capacitiva por amostragem da corrente no fim da vida da gota. Após a aplicação de um pulso de potencial, a corrente capacitiva extingue-se mais rapidamente do que a corrente faradaica. Assim, a corrente é medida no fim do pulso, de forma a contabilizar apenas, ou em muito maior contribuição, a corrente faradaica. Este tipo de amostragem tem a vantagem de um aumento na sensibilidade e melhor desempenho para aplicações analíticas.

A Figura 2 mostra a forma do pulso na voltametria de pulso diferencial (VPD). Como se pode observar, a VPD possui pulsos de igual amplitude aplicados sobre uma rampa linear de potencial. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra no final do pulso. Essas correntes são subtraídas para cada pulso

aplicado, sendo a primeira corrente uma contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica. O voltamograma de pulso diferencial é, portanto um gráfico entre diferenças de correntes medidas e potenciais aplicados (Skoog et al., 2006).

Figura 2. Esquema ilustrativo da aplicação de pulsos na VPD (Adaptado de Brett, 1993).

Esta técnica apresenta, em geral, limites de detecção na faixa de 10^{-6} a 10^{-8} mol L⁻¹, dependendo da substância analisada, sendo considerado baixo. A diferença de duas correntes medidas em cada pulso gera um voltamograma com forma de picos. A altura do pico na VPD é uma medida quantitativa da concentração da espécie eletroativa na solução.

Voltametria de redissolução anódica

Um aumento de sensibilidade e conseqüente diminuição do limite de detecção pode ser alcançado pela utilização de uma etapa de pré-concentração que acumula as espécies eletroativas na superfície do eletrodo antes da sua determinação.

A voltametria de redissolução anódica é considerada uma das técnicas de análise de traços metálicos mais sensíveis. Em geral essa técnica é um método não destrutivo e aplicável para análise multielementar. Limites de detecção que atingem níveis abaixo de partes por bilhão (ppb) são geralmente obtidos e isto se deve à concentração prévia que ocorre durante a etapa de deposição. Uma medida de voltametria de redissolução anódica envolve duas etapas distintas:

- 1) A espécie analítica é reduzida (eletrodepositada) sobre ou dentro do eletrodo de trabalho;
- 2) A espécie depositada é oxidada (redissolvida) retornando à solução.

Na deposição, o eletrodo apropriado é mantido num potencial suficientemente catódico (negativo) em relação ao potencial de redissolução das espécies a serem determinadas. Os metais a serem depositados chegam à superfície do eletrodo em razões determinadas por suas respectivas concentrações, propriedades de difusão na solução eletrolítica e a área do eletrodo utilizado. O tempo de deposição é controlado, sendo que a deposição resulta na pré-concentração das espécies na superfície ou no volume do eletrodo de trabalho.

Para a redissolução das espécies a partir do eletrodo, o potencial é variado na direção requerida para a oxidação, isto é, na direção anódica. No potencial de oxidação de cada espécie analítica, a corrente faradaica produzida por sua oxidação é registrada. O resultado obtido é, portanto, a corrente de redissolução em função do potencial do eletrodo. A corrente de redissolução obtida é devido à oxidação de cada espécie e, via de regra, apresenta um máximo de corrente proporcional à concentração dessa espécie no seio da solução.

Para qualquer material de eletrodo empregado em uma análise por esta técnica, as mesmas considerações teóricas são geralmente aplicadas. A aplicação dessa técnica para análise de traços ou ultra-traços teve um grande desenvolvimento com a utilização dos UMEs de mercúrio, porque seu uso minimiza algumas desvantagens associadas ao uso de eletrodos convencionais, como o eletrodo de gota pendente de mercúrio, quando aplicados para o mesmo tipo de análise.

Essas técnicas de pré-concentração (ou redissolução) têm sido usadas para cátions, alguns ânions e espécies neutras complexantes. São técnicas excelentes para a determinação de espécies químicas em nível de traço e também para estudos de especiação química. Uma complicação que pode surgir quando da pré-concentração de metais na superfície eletródica é a formação de compostos intermetálicos no filme de mercúrio eletrodepositado, o que pode gerar interferências ou ainda uma leitura inadequada do sinal obtido, i.e., um sinal eletroquímico oriundo da contribuição do sinal de um composto intermetálico e não necessariamente do analito em estudo.

1.3. Microeletrodos

Em eletrodos convencionais, conforme a varredura se processa a quantidade de espécies disponíveis para sofrer a reação redox diminui, sendo que o gradiente de concentração na camada de difusão aumenta cada vez mais, indo em direção ao seio da solução. Isso torna cada vez mais difícil a ocorrência da reação, e essa menor ocorrência pode ser verificada pela observação do sinal analítico (voltamograma) dado na forma de pico, havendo um máximo de reação, que diminui com o processamento da varredura.

Em microeletrodos, como o transporte de massa (controlado por difusão) é radial, portanto muito maior, a quantidade de espécies disponíveis que chegam na superfície do eletrodo para sofrer a reação redox é muito maior e não diminui com o processamento da varredura, i.e., o gradiente de concentração na camada de difusão é muito menor e contínuo (Figura 3), levando a um estado estacionário de processamento da reação no eletrodo, originando um sinal analítico na forma sigmoidal.

Figura 3. Transporte de massa e difusão para eletrodos convencionais e microeletrodos. (C/C_∞ é a razão entre a concentração na superfície do eletrodo e a concentração no seio da solução, x (cm) é a distância da superfície do eletrodo e t (s) é o gradiente, em termos de tempo, de concentração de espécies).

Microeletrodos possuem este perfil diferenciado de difusão e transporte de massa devido ao fato de que a sua pequena dimensão é da mesma ordem de grandeza que a camada de difusão e, deste modo, promove-se uma difusão na forma esférica ou hemisférica (não-planar), de ou para a superfície eletródica. Este é um processo de transporte de massa muito mais rápido que o de difusão linear (ou planar), comum aos eletrodos convencionais (Tavares et al., 2001).

O rápido estado estacionário alcançado, devido à difusão não-planar, leva a uma grande precisão, em termos de sensibilidade, e a tempos muito rápidos de análise. Além disso, devido à pequena magnitude da corrente (i) que percorre o eletrodo, o produto iR (queda ôhmica) é geralmente muito baixo para uma ampla faixa de

resistência (R). Desta forma, microeletrodos são ferramentas únicas no estudo de reações eletroquímicas em meios altamente resistivos ou mesmo sem a necessidade de utilização de eletrólito suporte, onde a queda ôhmica tem um papel extremamente importante.

Esta tolerância de microeletrodos em relação a baixos níveis de eletrólito suporte para a maioria das reações eletródicas é devido ao fato de que o conteúdo iônico próximo à superfície do eletrodo é maior do que no seio da solução. A baixa concentração, ou ainda a inexistência, de eletrólito suporte pode induzir à migração, levando à difusão como mecanismo de transporte para o analito (Daniele e Mazzochin, 1993).

1.4. Amostras Naturais

A complexidade da matriz analítica e a quantidade de reações e interferências possíveis quando se trata de estudos em amostras naturais representam o principal obstáculo para a realização de medidas e obtenção de resultados analíticos confiáveis com as técnicas eletroanalíticas.

Algumas interferências podem ser encontradas quando da utilização de microeletrodos para o estudo de amostras naturais, como por exemplo, o bloqueio da superfície eletródica por componentes adsorvidos oriundos da amostra analisada. Neste sentido, o principal interferente é a matéria orgânica presente em solo e em águas naturais que pode tanto adsorver na superfície do eletrodo como imobilizar as espécies estudadas, tornando-as indisponíveis ao processo de oxi-redução. Outra preocupação é a reação e a formação de compostos entre os componentes da solução

natural e os analitos estudados, como a formação de óxidos, hidróxidos, ou ainda complexos com os íons metálicos, interferindo na quantidade de analito real medida.

Solos

O solo pode ser entendido como um corpo natural da superfície terrestre, constituído de materiais minerais e orgânicos resultantes das interações dos fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através do tempo, contendo matéria viva e sendo, em parte, modificado pela ação humana, capaz de sustentar plantas, de reter água, de armazenar e transportar resíduos e suportar edificações (Meurer, 2006).

O solo é formado por uma fase sólida (minerais e material orgânico) e por uma fase porosa. A proporção destas fases varia de um solo para outro e, mesmo dentro do mesmo solo, de horizonte para horizonte (diferentes camadas). A fase sólida do solo é formada por material orgânico decomposto e partículas minerais de diferentes tamanhos (argila, silte e areia) que são agrupadas em agregados ou torrões, formando a estrutura do solo. A agregação das partículas permite a existência de espaços vazios no solo, denominados poros, que são preenchidos por água e ar. Na figura 4 é representada a composição de uma região superficial do solo que seria considerado ideal para o crescimento de plantas.

Figura 4. Proporção das fases sólida, líquida e gasosa em uma região superficial de um solo considerado ideal para o crescimento de plantas (Adaptado de Meurer, 2006).

A fase sólida ocupa cerca de 50% do volume do solo e é constituída por minerais e por material orgânico. Na fase sólida mineral encontram-se partículas sólidas de formas e tamanhos variáveis. Estas são classificadas de acordo com seu diâmetro em frações granulométricas. As partículas do solo que apresentam uma grande área superficial em relação a sua massa são denominadas *colóides* e têm tamanho inferior a 1 micrometro. A área superficial aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, assim como também aumenta sua reatividade.

A fase gasosa que ocupa o espaço poroso do solo (principalmente macroporos) é preenchida pelo ar do solo, que contém de 10 a 100 vezes mais CO_2 e pouco menos O_2 que o ar atmosférico normal. As plantas não sobrevivem quando o teor de oxigênio no ar do solo é inferior a 10%.

A fase líquida, ou solução de solo, pode ser definida como a fase aquosa (líquida) associada com a fase sólida do solo que ocupa o seu espaço poroso. A solução de solo

é um sistema aberto, dinâmico, que troca matéria e energia com suas vizinhanças e sua composição é resultante das inúmeras reações que ocorrem com as outras fases que constituem o solo. A solução de solo contém, assim, além da água, substâncias minerais e orgânicas dissolvidas, e gases, que são encontrados no solo.

Existe uma condição de equilíbrio entre os componentes da solução do solo e os componentes da fase sólida e, nesta interface, fase sólida-fase líquida, ocorrem importantes reações químicas, com transferência de espécies de uma fase para a outra.

A solução de solo interage com as fases sólida e gasosa, com as plantas, microorganismos e fauna do solo, como ilustrado na Figura 5. Observa-se que a solução do solo é o meio de onde as plantas absorvem os nutrientes necessários ao seu crescimento e desenvolvimento (1) e onde exsudam os seus resíduos (2). Os íons na solução do solo podem ser adsorvidos a componentes orgânicos ou inorgânicos do solo (3) e os íons adsorvidos podem ser dessorvidos para a solução de solo (4). Se a solução do solo se encontra supersaturada com algum elemento, ele pode precipitar na forma de um mineral, até o equilíbrio ser reestabelecido (5); se a solução do solo fica abaixo da concentração de equilíbrio em relação a algum mineral, ele pode se dissolver da fase sólida até o equilíbrio ser reestabelecido (6). Os íons da solução do solo podem ser transferidos (lixiviados) através do perfil do solo para o lençol freático ou carregado pelas águas superficiais que escorrem sobre o terreno ou ainda, pela evapotranspiração e pelo dessecamento do solo, transportados para as camadas superficiais do solo (7); fertilizantes são frequentemente adicionados ao solo e sua dissolução pode levar a formação de novos produtos e reações (8). Os microorganismos também podem remover íons da solução do solo (9) e quando eles morrem e a matéria orgânica é decomposta, os íons são novamente liberados para a

solução do solo (10). Gases podem ser liberados para a atmosfera do solo (11) ou podem estar dissolvidos na solução do solo (12). (Meurer, 2006).

Figura 5. Interação da solução com a fase sólida, líquida e gasosa, com as plantas e microorganismos (Adaptado de Meurer, 2006).

Águas Naturais

As massas de água em estado líquido encontram-se em larga distribuição no planeta, construindo um ambiente ecológico de características extremamente peculiares em comparação ao ambiente atmosférico, com o qual estamos mais familiarizados. A alta densidade da água em relação ao ar, o seu elevadíssimo calor específico, a maior resistência que oferece à passagem de luz, a pequena capacidade de dissolver oxigênio, a sua excepcional capacidade de dissolver substâncias em geral e o

conseqüente fato de conter nutrientes inorgânicos e orgânicos em solução e em suspensão, constituem algumas das características que fazem da água um meio essencialmente diverso e complexo.

Essa característica de “solvente universal” é uma das propriedades mais notáveis da água e demonstra a sua capacidade de dissolver substâncias e compostos inorgânicos ou orgânicos, sólidos ou gasosos. Graças a isso, ela contém, em geral, todos os elementos indispensáveis à nutrição, respiração e desenvolvimento de uma infinita variedade de formas vivas (Branco e Rocha, 1987).

Nas águas naturais, de um modo geral, existem quantidades moderadas de todas essas substâncias necessárias à vida. Essas substâncias são provenientes da ação de intemperismo sobre as rochas que constituem o substrato geológico da bacia de drenagem correspondente, de tal forma que a sua proporção, na água, será semelhante à proporção com que tais elementos entram na composição do solo, coexistindo em um equilíbrio natural neste ecossistema. A elevação da concentração de algum desses elementos pode levar a fenômenos como o da superpopulação de alguma espécie. Essas alterações podem ocorrer por vias naturais, mas geralmente têm a sua origem pela ação direta ou indireta do homem, através dos processos de eutrofização e de poluição.

As substâncias inorgânicas e orgânicas encontradas nas águas naturais são geralmente oriundas de processos e fontes naturais. As substâncias inorgânicas (sais) são em geral provenientes do desgaste físico e químico das rochas que compõem o terreno onde se localiza o curso de água. Além disso, podem se originar, assim como a matéria orgânica, da decomposição de resíduos vegetais e animais, sendo a forma mais comum de matéria orgânica o ácido húmico, que participa de uma série de etapas

do ciclo biogeogúfmico da água.

Em águas sujeitas à interferência direta ou indireta da atividade humana há uma tendência da elevação progressiva da concentração de sais, especialmente de elementos fertilizantes de vegetais, como o nitrogênio e o fósforo, com a ocorrência de íons não-metálicos e metálicos, inclusive pesados, não ocorrentes normalmente no sistema aquático e também de substâncias e moléculas orgânicas sintéticas, altamente tóxicas e nocivas ao meio aquoso. Esses materiais são provenientes geralmente da ação agrícola em solos e efluentes industriais, onde são utilizados em abundância e drenados pelas águas das chuvas, ou ainda da decomposição de resíduos orgânicos, esgotos domésticos e outros efluentes.

Essas substâncias não comuns ao ambiente de águas naturais comprometem o equilíbrio físico-químico das águas e conseqüentemente da vida dependente direta ou indiretamente desse meio. Do ponto de vista analítico, as substâncias naturais ou poluentes podem interagir entre si e com possíveis analitos em estudo, modificando o sinal analítico obtido por meio da indisponibilização desses analitos à reação de detecção eletroquímica, por meio de complexação com íons metálicos, absorção pela matéria orgânica presente ou ainda bloqueio pela ação dos ácidos húmicos (Branco e Rocha, 1987).

1.5. Analitos Estudados

Cu

O cobre é um micronutriente catiônico disponível em solo. Micronutrientes são elementos essenciais para o crescimento das plantas e se caracterizam por serem absorvidos em pequenas quantidades. Isso se deve ao fato de eles não participarem da estrutura da planta, mas da constituição de enzimas ou então atuar como seus ativadores. Neste sentido o cobre é um nutriente essencial no metabolismo das plantas. A absorção do cobre no solo pelas raízes das plantas é um processo natural e necessário, que é regulado pela planta e depende da concentração e biodisponibilidade do cobre no solo. Além das condições físico-químicas do solo, a absorção do cobre depende também de outros fatores como a área superficial das raízes, tipo de planta, estágio de crescimento, condições climáticas, profundidade do lençol freático e da interação com outros nutrientes do solo (Fernandes, 2006).

Os micronutrientes catiônicos, como o cobre, são de natureza metálica e encontram-se nos solos e substratos principalmente na forma de óxidos, hidróxidos ou como sais, e são insolúveis em altos valores de pH.

A deficiência de cobre, e outros micronutrientes, podem provocar problemas no crescimento e desenvolvimento das plantas, repercutindo na qualidade e quantidade da produção.

São vários os fatores que podem afetar a disponibilidade e, portanto, a absorção de cobre pelas plantas. Os mais importantes são:

- pH do solo: tem grande influência na disponibilidade do cobre. Em pH alto ocorrem diminuição e solubilização do íon;

- Quantidade de matéria orgânica: tem grande influência sobre a disponibilidade de cobre. Com o aumento do teor de matéria orgânica no solo observa-se uma baixa disponibilidade do íon, o que indica uma elevada fixação de cobre pela reação/imobilização com a matéria orgânica;

- Textura: Solos de textura arenosa tendem a apresentar baixa disponibilidade de Cu, devido ao fato de estes elementos serem lixiviados com maior facilidade neste tipo de solo;

A maioria do cobre presente nos corpos de água ocorre na forma de material particulado, e é adsorvido pela matéria orgânica, pela argila ou pelos óxidos hidróxidos de ferro e manganês, e se deposita ou precipita nos sedimentos. A afinidade de ligação com estes componentes apresenta a seguinte ordem: óxido / hidróxido de manganês > matéria orgânica > óxido / hidróxido de ferro > aluminossilicatos > argila.

Como íon Cu(II), o cobre forma compostos coordenados ou complexos tanto com ligantes orgânicos como com os inorgânicos. Em ambientes marinhos, a matéria orgânica é geralmente o complexante mais importante. Os processos simultâneos de complexação, adsorção e precipitação controlam a concentração de Cu(II). As condições químicas na maioria das águas naturais são tais que, mesmo em concentrações relativamente elevadas de cobre, os processos citados reduzem a concentração de Cu(II) para níveis extremamente baixos.

Na ausência de um ligante estabilizante, o íon Cu(I) é instável em soluções aquosas, tendendo a sofrer dismutação para Cu(II) e cobre metálico. Os únicos

compostos cuprosos estáveis em água são os compostos insolúveis como Cu_2S , CuCN e CuF . Em ambientes anaeróbicos formam-se os compostos Cu_2S , Cu_2O e cobre metálico, que precipitam.

Em sedimentos estuarinos oxidados, a adsorção do cobre é controlada tanto pelo óxido de ferro amorfo como pelo material húmico estuarino. Sob condições anaeróbicas, os sais cúpricos são reduzidos para sais cuprosos. A precipitação de sulfetos cuprosos e a formação de cobre bisulfeto e/ou complexos de poli-sulfetos determinam o comportamento de cobre nestes.

A maior parte do cobre presente no solo é fortemente adsorvido e permanece nos primeiros centímetros superficiais do solo, com exceção de solos arenosos onde a ligação não é tão forte. Solos arenosos com baixo pH apresentam o maior potencial para lixiviação.

O cobre se liga mais fortemente ao solo que outros cátions divalentes, sendo esta ligação menos influenciada por mudanças no pH que em outros metais. A movimentação do cobre no solo é determinada por um conjunto de interações com os componentes do solo. Em solos, na faixa de pH entre 5 e 6, a adsorção é o principal processo de remoção do cobre da solução do solo; acima de pH 6, a precipitação é o processo dominante. Geralmente o cobre é adsorvido pela matéria orgânica (ácidos húmicos), carbonatos, argilo-minerais ou pelos óxidos / hidróxidos de ferro e manganês. Em solos com baixo teor de matéria orgânica, as concentrações minerais de óxidos de ferro, manganês e alumínio determinam o grau de adsorção do cobre.

Cd

O cádmio é um metal de transição branco azulado, dúctil e maleável. Pode-se cortá-lo facilmente com uma faca. Em alguns aspectos é similar ao zinco. Seu estado de oxidação mais comum é o +2, mas também pode se apresentar no estado de oxidação +1, que é muito instável. É um dos metais mais tóxicos, apesar de ser um elemento químico essencial, necessário em quantidades muito pequenas. Normalmente é encontrado em minas de zinco, sendo empregado principalmente na fabricação de pilhas, indústria de galvanoplastia e pigmentos.

Os compostos de cádmio mais comumente encontrados na atmosfera (óxido, sulfato, cloreto) são estáveis e não estão sujeitos às reações fotoquímicas. Sulfeto de cádmio pode sofrer reação de fotólise formando sulfato de cádmio em aerossóis aquosos. A deposição atmosférica de cádmio (seca ou úmida) representa contribuições importantes para o acúmulo deste metal em solo em áreas próximas às fontes de emissão. Emissões atmosféricas de cádmio emitido por processos de alta temperatura é geralmente associado com partículas pequenas ($<10\ \mu\text{m}$), facilmente inaláveis, suscetíveis de transporte a longas distâncias, e com tempo de residência atmosférica entre 1 e 10 dias. É um metal pesado que pode ser adicionado ao solo via resíduos de pneus, óleos, disposição de lixo urbano, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados. É facilmente absorvido e translocado nas plantas e tem potencial de entrar na cadeia alimentar humana, causando sérios problemas de saúde.

A concentração do cádmio em água é inversamente proporcional ao pH e ao teor de matéria orgânica. Devido à existir em água somente no estado de oxidação +2, o

cádmio não sofre grande influência pelo potencial de oxi-redução da mesma. O cádmio na forma iônica aparenta ser a forma mais tóxica e se constitui na forma prevalente em ambientes aquáticos de baixa salinidade.

Apesar das formas solúveis poderem migrar em águas, o cádmio é de relativa pouca mobilidade pela formação de complexos insolúveis ou por sua fixação nos sedimentos, resultando em baixas concentrações, geralmente inferior a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Sob condições redutoras, muito comuns em sedimentos estuarinos, por exemplo, nos manguezais, o cádmio pode formar sulfetos, forma que é praticamente insolúvel e tende a precipitar.

A precipitação e adsorção na superfície de componentes minerais, óxidos / hidróxidos de metais e matéria orgânica são os processos mais importantes de remoção do cádmio pelos sedimentos. Os ácidos húmicos são os principais componentes responsáveis pela adsorção, que aumenta com o aumento do pH. Na maioria das águas superficiais, a afinidade para a formação de complexos ligantes com cádmio observa a seguinte ordem: ácidos húmicos > CO_3^{2-} > OH^- > Cl^- > SO_4^{2-} . Por outro lado, cádmio é mais móvel em ambientes aquáticos que a maioria dos metais pesados (por exemplo: chumbo).

A persistência e a mobilidade de cádmio no solo são determinadas pela extensão de adsorção pelos colóides do solo. Os atributos do solo que mais influenciam a capacidade de adsorção de cádmio no solo são os teores de matéria orgânica e de óxidos de Fe e Al, a capacidade de troca de cátions, o pH, a força iônica da solução, a superfície específica e a mineralogia (Meurer, 2006).

A contaminação de solos pelo cádmio preocupa, pois este metal é absorvido eficientemente pelas plantas e, desta forma, penetra na cadeia trófica do homem e de animais, concentrando-se no fígado e rins dos animais que se alimentam dessas plantas. Solos ácidos aumentam a absorção de cádmio pelas plantas. A alcalinização do solo, por exemplo, através de calagem, aumenta a adsorção do cádmio pelo solo e diminui sua biodisponibilidade. A concentração de cádmio no solo superficial é geralmente o dobro dos níveis encontrados no subsolo, concentrando-se nos 15 cm superficiais.

Pb

O chumbo é um metal tóxico, pesado, macio, maleável e pobre condutor de eletricidade. Apresenta coloração branco-azulada quando recentemente cortado, porém adquire coloração acinzentada quando exposto ao ar. É usado na construção civil, baterias de ácido, em munição, proteção contra raios-X , e forma parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, materiais antifricção, metais de tipografia, etc. O chumbo tem o número atômico mais elevado entre todos os elementos estáveis e é um metal conhecido e usado desde a antiguidade. Suspeita-se que este metal já fosse trabalhado há 7000 anos.

O chumbo é um anfótero, já que forma sais de chumbo dos ácidos, assim como sais metálicos do ácido plúmbico. O chumbo forma muitos sais, óxidos e compostos organolépticos.

O chumbo raramente é encontrado no seu estado elementar. O mineral de chumbo mais comum é o sulfeto denominado de galena (com 86,6% deste metal). Outros minerais de importância comercial são o carbonato (cerusita) e o sulfato (anglesita), que são mais raros. Geralmente é encontrado com minerais de zinco, prata e, em maior abundância, de cobre. Também é encontrado chumbo em vários minerais de urânio e de tório, já que vem diretamente da desintegração radioativa destes radioisótopos. Os minerais comerciais podem conter pouco chumbo (3%), porém o mais comum é em torno de 10%. Os minerais são concentrados até alcançarem um conteúdo de 40% ou mais de chumbo antes de serem fundidos.

A concentração de chumbo nas águas superficiais é dependente do pH, salinidade e da temperatura. Nos ambientes aquáticos, a forma divalente (Pb^{2+}) é a mais estável. O chumbo tem a tendência de formar compostos de baixa solubilidade com uma grande quantidade de ânions normalmente encontrados em águas naturais, tais como hidróxidos, carbonatos, sulfatos e fosfatos, que possuem baixa solubilidade e tendem a precipitar. Por esta razão, uma parcela significativa do chumbo nas águas dos rios encontra-se não dissolvido, formada por partículas coloidais ou maiores, incorporadas em outros componentes do material particulado. Em ambientes estuarinos, os sedimentos anaeróbicos, geralmente ricos em sulfetos, fixam os metais e são reconhecidos como seu maior depositário.

O acúmulo do chumbo na maioria dos solos depende do nível de deposição atmosférica. Em solos, o chumbo divalente apresenta forte afinidade com substâncias húmicas, formando compostos orgânicos estáveis. Além disso, o chumbo também pode ser imobilizado por processos de troca iônica com óxidos hidróxidos de ferro e

manganês. Desta forma, somente uma pequena parcela é transportado pelas águas superficiais ou subterrâneas.

. Em solo o chumbo tem a tendência para complexar e precipitar, e sua transformação depende do tipo de solo. Em solos com alto teor de matéria orgânica e pH entre 6 e 8, o chumbo pode formar complexos orgânicos insolúveis. Caso o solo apresente menos matéria orgânica na mesma faixa de pH, pode ocorrer a formação de óxidos / hidróxidos ou o chumbo pode precipitar como carbonato ou fosfato. Na faixa de pH entre 4 e 6, os complexos orgânicos de chumbo tornam-se solúveis, percolando ou sendo absorvido pelas plantas (Meurer, 2006).

O movimento vertical do chumbo e seus compostos inorgânicos, do solo para as águas subterrâneas, por lixiviação é muito lento sob a maioria das condições naturais, exceto para condições de acidez elevada.

Apesar da biodisponibilidade do chumbo para plantas em solo ser relativamente baixa, devido à forte ligação à matéria orgânica, a possibilidade de absorção pelas plantas aumenta em solos com baixo pH e reduzido teor de matéria orgânica.

Paration Metílico

Compostos organofosforados estão entre os pesticidas mais importantes usados no Brasil para o controle de pragas e doenças agrícolas. O paration metílico (Figura 6) é um inseticida organofosforado muito efetivo contra uma grande variedade de pragas em culturas de cereais, frutas, algodão, soja, batata, café e cana-de-açúcar. Sua ação se dá por contato, inalação e ingestão, inibindo a enzima acetilcolinesterase e afetando o

sistema nervoso central de insetos. O paration é bastante tóxico (classe II) e considerado como tendo uma grande capacidade de contaminação em solos, águas e alimentos, sendo potencialmente danoso para mamíferos.

Figura 6. Estrutura molecular do inseticida paration metílico.

Seu metabolismo pelas plantas é rápido e se dá em torno de 4 dias após aplicação. Nas águas sua degradação também se dá de forma rápida, com total degradação em até um mês. A degradação é mais rápida na presença de sedimentos, e também mais pronunciada em águas doces do que salgadas, sendo esta degradação dada prioritariamente via fotólise.

O paration metílico possui um tempo de residência em solo considerado baixo, com uma meia-vida de aproximadamente 30 dias, que diminui com a exposição a altas temperaturas e a luz do sol. A sua molécula é adsorvida na maioria dos solos e é solúvel em água (solução do solo).

Devido ao seu baixo tempo de vida e sua afinidade em solo, o paration metílico pode ser considerado com baixa mobilidade. Entretanto, seu produto de degradação (4-Nitrofenol) não adsorve muito bem em solo e pode contaminar águas subterrâneas (Castanho et al., 2003).

Quando grandes concentrações de paration alcançam o solo, sua degradação pode ser mais demorada (um ano ou mais), sendo a fotólise a via predominante de degradação (Wauchope et al., 1992).

1.6. Métodos eletroanalíticos para a determinação dos analitos de interesse

Para os íons metálicos de interesse (Cu, Pb e Cd) geralmente são utilizadas técnicas espectroscópicas de absorção (AAS – Absorção Atômica) para a sua determinação, enquanto que para as moléculas orgânicas (como o inseticida paration metílico estudado) técnicas cromatográficas aliadas à detecção espectrofotométrica geralmente são escolhidas, ambas devido a sua alta sensibilidade e baixos limites de detecção.

Entretanto, é necessário um rigoroso pré-tratamento das amostras para que estas possam ser determinadas por esse tipo de técnica, levando a uma “abertura” da amostra em meios ácidos e solventes, o que traz, além de um maior custo e uma maior alteração da amostra, uma dificuldade à determinação: Só se consegue mensurar a quantidade total de um analito em solução e não a sua porção ativa, i.e., disponível e reativa (não imobilizada físico-quimicamente).

Entre as técnicas eletroanalíticas mais utilizadas para a determinação de íons e moléculas orgânicas em solução estão as técnicas voltamétricas de varredura cíclica, que possibilitam uma avaliação qualitativa e do comportamento redox destes analitos, bem como técnicas de pulso como a voltametria de pulso diferencial (VPD) ou a voltametria de onda quadrada (VOQ), que possibilitam uma análise mais aprofundada do analito, com possibilidades de inferências quantitativas. Ainda para os íons

metálicos, é comum se encontrar estudos envolvendo técnicas de pré-acúmulo e redissolução, como a voltametria de redissolução anódica (AdSV).

A sensibilidade das técnicas eletroanalíticas na maioria dos casos não é tão pronunciada quanto a das técnicas espectroscópicas, mas, são mais rápidas, menos custosas, e com limites de detecção bastante satisfatórios para medidas em campo e em tempo real. Além disso, muitas vezes não demandam um pré-tratamento da amostra, sendo que o nível de interferência externa na matriz analítica é mínimo. Desta forma, consegue-se analisar um determinado analito de forma quase que real, simulando a condição na qual ele se encontra, sem grandes alterações, e, no caso dos íons metálicos e moléculas orgânicas, mensurando-se as quantidades reativas disponíveis no meio, um dado extremamente importante do ponto de vista agrônômico.

No sentido de minimizar as interferências na matriz analítica, os microeletrodos se mostram uma ferramenta extremamente eficaz dada a sua capacidade de medidas em meios altamente resistivos e com quantidades reduzidas de analito (análise de traços), conforme exemplificado anteriormente.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é de desenvolver metodologias para a determinação de substâncias de interesse, como metais pesados (micronutrientes e contaminantes), macronutrientes e pesticidas em solo e águas naturais com microeletrodo de irídio recoberto com filme de Hg eletrodepositado (UME Ir-Hg) e técnicas voltamétricas, utilizando uma cápsula porosa de cerâmica como cela eletroquímica.

As metodologias de medidas com os microeletrodos foram desenvolvidas inicialmente em condições controladas e posteriormente aplicadas a medidas *in-situ*, com experimentos com águas naturais e solos, conduzidos em laboratório e também com posteriores medidas em amostras reais.

Um objetivo importante deste trabalho é de estabelecer as condições experimentais que permitam a realização de experimentos com solos e plantas com o monitoramento das substâncias químicas de interesse na região próxima às raízes, i.e., nos horizontes mais superficiais do solo, que são aqueles manejados com fins agrícolas.

3. Parte experimental

3.1. Construção e caracterização do microeletrodo de Ir com Hg eletrodepositado

A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo do procedimento utilizado para a construção do microeletrodo de irídio tipo microdisco com diâmetro de 150 μm de diâmetro.

Figura 7. Esquema ilustrativo da construção do microeletrodo de irídio (150 μm de diâmetro).

Para a caracterização do microeletrodo de irídio foram obtidos voltamogramas cíclicos primeiramente em solução ácida (H_2SO_4) e em uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de se avaliar o perfil microeletródico de resposta do irídio.

A deposição do filme de Hg foi feita segundo metodologia desenvolvida por Osteryoung et al., (1987), pela técnica de cronoamperometria, com a aplicação de um

potencial de -0,4 V em solução aquosa de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L^{-1} por diferentes tempos até se alcançar o tempo ideal de deposição.

A formação do filme de mercúrio foi acompanhada com o uso de um microscópio ótico com câmara digital acoplada e foram realizadas também medidas com um microeletrodo de platina de 10 μm de diâmetro para comparação com o de irídio.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, com o auxílio de uma gaiola de faraday. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS) e um fio de platina foi usado como contra-eletrodo.

3.2. Desenvolvimento das metodologias eletroanalíticas para determinação dos pesticidas e metais

Assim como para a caracterização do microeletrodo de Ir-Hg, todas as medidas foram realizadas com o uso do potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30, com o auxílio de uma gaiola de faraday, eletrodo de referência de calomelano saturado e um fio de platina como contra-eletrodo.

Foram realizados testes preliminares com os pesticidas imazaquim, linuron, clorpirifos e paration metílico para selecionar aquele com melhor resposta analítica para os estudos mais detalhados.

Para se determinar o perfil voltamétrico de resposta do paration metílico, Cu, Cd e Pb, foram obtidos voltamogramas cíclicos de soluções aquosas desses analitos na concentração de 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, em pH entre 6 e 7 (pH's próximos à neutro). A velocidade de varredura utilizada variou entre 5 e 20 mV s^{-1} , sendo que as velocidades menores

foram utilizadas para a determinação dos metais a fim de se obter um sinal de resposta mais intenso.

3.2.1. Otimização da velocidade de varredura, pH e condições de pré-acumulação do analito

Velocidade de Varredura

Para se determinar a velocidade de varredura de trabalho para cada analito, foram realizados experimentos de voltametria de pulso diferencial em diferentes velocidades que variaram dependendo do analito (de 2 a 20 mV s⁻¹). Os voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos a partir das mesmas soluções utilizadas para as voltametrias cíclicas e a altura de pulso se manteve constante, em 50 mV.

Condições de pré-acumulação de analito e pH de trabalho

De forma a obter um sinal de resposta mais intenso, isto é, aumentar a corrente de pico resultante dos experimentos com os metais (não foram realizados estes testes com paration metílico), foi utilizado um passo de pré-acumulação dos metais na superfície do microeletrodo de irídio-Hg, pela aplicação de um potencial catódico, levando a uma redissolução anódica quando da varredura voltamétrica de pulso diferencial.

Os experimentos de otimização do potencial de pré-acumulação (E_{ac}) foram realizados em soluções aquosas de cada metal na concentração de 50 µg mL⁻¹, em pH

natural da solução (entre 6 e 7). Os potenciais utilizados variaram de -0,9 a -1,7 V, a velocidade de varredura utilizada foi a de 2 mV s^{-1} e a altura de pulso utilizada foi a de 50 mV, para todos os metais. O tempo de pré-acumulação (t_{ac}) usado foi de 300s.

Foi também avaliada a variação da resposta dos analitos com o pH, variado entre 4 (meio ácido) e 8 (meio alcalino), a fim de se observar o comportamento dos analitos em diferentes condições de meio. A variação foi feita usando-se soluções diluídas de HNO_3 e NH_4OH .

3.2.2. Estudo da estabilidade do filme de Hg

Paration Metílico

A estabilidade do filme de Hg eletrodepositado foi avaliada para 50 medidas sucessivas em uma solução aquosa de metil paration, na concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ e pH 6,8, pela técnica de voltametria de pulso diferencial, à uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , em um único depósito de Hg.

Metais

Para os metais, o nível de detalhamento dos experimentos de estabilidade foi maior devido à existência da etapa de pré-acumulação do metal sobre a superfície eletródica, o que pode piorar a repetibilidade das medidas.

Foram realizadas 40 medidas sucessivas em uma solução aquosa de cada metal (Cu, Cd e Pb) em três concentrações diferentes, que variaram entre $0,1$ e $50 \mu\text{g mL}^{-1}$,

dependendo do metal analisado, em pH entre 6 e 7. A técnica utilizada foi a de voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica à uma velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , um potencial de pré-accumulação (E_{ac}) de $-1,1 \text{ V}$ e um tempo de pré-accumulação (t_{ac}) de 300 s, em um único eletro-depósito de Hg.

3.2.3. Construção das curvas analíticas

As curvas analíticas foram obtidas por adição de padrão de diferentes concentrações dos analitos em uma mesma amostra (de 0 a $50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para paration metílico e de 0 a $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para os metais) por voltametria de pulso diferencial (sendo aplicada a redissolução anódica aos metais) nas condições otimizadas previamente de velocidade de varredura (20 mV s^{-1} para o paration metílico e 2 mV s^{-1} para os metais), altura de pulso de 50 mV, potencial de pré-accumulação(E_{ac}) de $-1,1 \text{ V}$ e tempo de pré-accumulação (t_{ac}) de 300 s (exclusivamente para os metais). Os pHs de trabalho foram os naturais das soluções (pH entre 6 e 7).

Os experimentos foram realizados em uma série de cinco replicatas e as curvas obtidas foram normalizadas, tomando-se em conta como valor de referência para normalização a corrente obtida à $20 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (paration metílico) e $2 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ (metais), visando uma diminuição da variação observada. Para tanto, cada curva analítica foi obtida em um novo filme eletrodepositado e todos os valores de corrente de pico foram divididos pela corrente de referências. As 5 curvas normalizadas foram plotadas em conjunto e obtida uma curva média como curva de calibração.

Para se obter a concentração de uma amostra desconhecida, utilizando um novo eletrodepósito, mediu-se a corrente de pico do voltamograma nessa amostra e em uma

amostra referência, de concentração conhecida. Dividiu-se então uma pela outra e utilizou-se a curva de calibração para convertê-la em concentração.

3.2.4. Experimentos de recuperação

Para se avaliar a precisão da metodologia de determinação desenvolvida para o paration metílico, cobre, cádmio e chumbo, foram realizados experimentos de recuperação com soluções aquosas de concentrações conhecidas (de 0,5 a 40 $\mu\text{g mL}^{-1}$, dependendo do analito) nas condições de trabalho otimizadas (pH natural entre 6 e 7, vel. de varredura de 20 mV s^{-1} para o pesticida e 2 mV s^{-1} para os metais, altura de pulso de 50 mV, potencial de pré-acumulação(E_{ac}) de -1,1 V e tempo de pré-acumulação (t_{ac}) de 300 s, sendo estas condições de pré-acumulação usadas exclusivamente para os metais).

As correntes de resposta foram interpoladas nas curvas analíticas de trabalho (curva de calibração média normalizada), para a determinação e comparação de cada analito. Antes de cada uma destas determinações, foi preparada e medida uma solução de referência, nas concentrações de 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (paration metílico) e 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (metais).

3.2.5. Estudos com mistura dos metais

Foram realizados experimentos de avaliação da resposta dos metais em uma solução contendo Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na razão 1:1:1 à 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (pH 6,8 tamponado com tampão fosfato), visando a determinação simultânea dos metais. Os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica foram obtidos nas

condições previamente otimizadas de velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

3.3. Experimentos com solos

3.3.1. Determinação do perfil de resposta dos analitos em solução de solo

Para este estudo foram realizadas análises em solução de solo, extraída por meio de extratores porosos, para os quatro analitos estudados. As condições experimentais utilizadas foram as mesmas otimizadas previamente, de forma a se comparar os resultados obtidos em água e solução de solo, e determinar o perfil voltamétrico de resposta para cada analito em solução de solo, bem como avaliar a aplicabilidade da metodologia analítica desenvolvida.

As condições experimentais usadas foram as seguintes: pH natural das soluções (entre 5 e 8), vel. de varredura de 20 mV s^{-1} para o pesticida e 2 mV s^{-1} para os metais, altura de pulso de 50 mV, potencial de pré-acumulação(E_{ac}) de $-1,1 \text{ V}$ e tempo de pré-acumulação (t_{ac}) de 300 s, sendo estas condições de pré-acumulação usadas exclusivamente para os metais.

3.3.2. Isotermas de adsorção dos analitos

Para a obtenção das isotermas de adsorção foram preparadas 11 amostras, incluindo o branco e 10 diferentes concentrações do analito (0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15 e $20 \mu\text{g mL}^{-1}$), seguindo o seguinte procedimento (IBAMA, 1990):

- Tomou-se o correspondente a 2,00g de terra fina seca, em duplicata, das amostras de solo.
- Adicionou-se 20 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 contendo o analito, nas diferentes concentrações usadas dentro da faixa de estudo. A relação solo:solução será de 1:10, baseada em Yuan et al., (1997). Para os metais não foi usado o CaCl_2 , uma vez que a força iônica do meio já está equilibrada pela presença do próprio íon (Cu, Pb e Cd) e também evita-se, desta forma, a formação de cloro-complexos em solução, que impediriam a adsorção do mesmo na fase sólida do solo.
- Agitou-se a suspensão em agitador horizontal por 24h à temperatura constante ambiente.
- Centrifugou-se por 10 min. à 15.000 rpm e coletou-se o sobrenadante.
- Determinou-se a resposta do analito por voltametria de pulso diferencial, ou voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica, para o caso dos metais, usando o microeletrodo de Ir-Hg proposto ($\phi = 150 \text{ }\mu\text{m}$). As condições de varredura usadas foram as otimizadas previamente e são as seguintes: vel. de varredura de 20 mV s^{-1} para o pesticida e 2 mV s^{-1} para os metais, altura de pulso de 50 mV, potencial de pré-acumulação (E_{ac}) de -1,1 V e tempo de pré-acumulação (t_{ac}) de 300 s, sendo estas condições de pré-acumulação usadas exclusivamente para os metais. Essa determinação foi realizada com base em uma curva analítica construída a partir do branco na mesma faixa de concentração de estudo utilizada.

O solo utilizado foi o Latossolo Vermelho Amarelo (LVA), de características arenosas. As suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 1 e os

teores de argila, silte e areia, apresentados na Tabela 2. Nas tabelas 1 e 2 também estão presentes os dados do solo classe LR (Latossolo Roxo), também utilizado em outras partes do estudo.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das amostras de solo estudadas.

Amostra	pH	M.O.	P	K	Ca	Mg	Al	Bases Totais	CTC [§]	S (SO ₄)
	(CaCl ₂)	(g dm ⁻³)	(mg dm ⁻³)	(mmol _c dm ⁻³) [#]						(mg m ⁻³)
LVA	4,1	38	5	0,5	5	2	8	8	50	6
LR	4,6	49	6	1,0	18	9	1	28	70	8

M.O.: matéria orgânica; [#] mmol de carga (número de mols / valência do átomo); [§] Capacidade de troca catiônica.

Tabela 2. Teores de argila, silte e areia das amostras de solo estudadas.

Amostra	Argila	Silte	Areia	Areia Grossa	Areia Fina
	¹ <0,002mm	¹ 0,053-0,002mm	Total	¹ 2,00-0,210mm	¹ 0,210-0,053mm
	g kg ⁻¹				
LVA	184	16	800	680	120
LR	370	140	490	300	190

¹. *Tamanho da partícula.*

3.3.3. Experimentos *in-situ*: construção da cela eletroquímica porosa

Para as determinações *in-situ* dos íons Cu, Pb e Cd e do inseticida paration metílico em solo, foram desenvolvidos dois protótipos de uma cela eletroquímica porosa de carbeto de silício e acrílico, os eletrodos de referência, contra-eletrodo e eletrodo de trabalho são inseridos na cela por um tubo, por onde é feito também vácuo na parte interna da cela, afim de extrair a solução do solo que está em contato com a mesma.

No primeiro protótipo, a própria cela eletroquímica era constituída de material cerâmico poroso (carbeto de silício) e os eletrodos eram inseridos por meio de orifícios existentes na própria base de acrílico da cela. O principal problema dessa primeira versão era a dificuldade de limpeza da cela.

No segundo protótipo foram construídas separadamente a cela eletroquímica e a cápsula porosa cerâmica a base de carbeto de silício para extração de solução e contato com o solo. As duas partes eram unidas por uma junção em rosca altamente vedada, podendo ser desmontada para limpeza e substituição de peças. Esta cela eletroquímica foi construída em acrílico com um volume de solução de aproximadamente 50 mL, também altamente vedada e que possui entradas metálicas, em rosca para a inserção dos eletrodos e também uma saída vedada para descarte de solução e lavagem da cela para medidas seqüenciais. A Figura 8 apresenta as duas versões dos extratores/celas eletroquímicas desenvolvidas, cujo detalhamento é apresentado na parte de resultados e discussões.

Figura 8. Extratores de solução do solo e cela eletroquímica combinada.

3.3.4. Experimentos *in-situ*: curva de adsorção em função do tempo para os analitos em amostras sólidas de solo

Para este experimento foi construída uma caixa de acrílico de aproximadamente 8000 cm³ (20 x 20 x 20 cm) preenchida com 400 g solo (o mesmo Latossolo Vermelho Amarelo usado anteriormente) peneirado em peneira de 2 mm e seco ao ar, onde foi inserida a cela eletroquímica (primeiro protótipo) com câmara porosa e os eletrodos instalados, visando-se as análises *in-situ* dos íons Cu, Cd e Pb e do inseticida paration metílico. Após a saturação do solo com água, o movimento do pulso dos analitos foi monitorado durante o período de 60 min. após a aplicação de 500 mL de solução de cada analito, na concentração de 50 µg mL⁻¹.

Foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial para cada analito em quatro tempos diferentes, sendo realizadas medidas no tempo zero (imediatamente após a aplicação do inseticida), 15, 30 e 60 min. As condições utilizadas para as medidas foram as mesmas utilizadas nas outras etapas: $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ para o pesticida e 2 mV s^{-1}

¹ para os metais, altura de pulso de 50 mV, potencial de pré-accumulação(E_{ac}) de -1,1 V e tempo de pré-accumulação (t_{ac}) de 300 s (sendo as condições de pré-accumulação usadas exclusivamente para os metais).

3.4. Experimentos com amostras de águas naturais e solos utilizando a célula eletroquímica porosa

Para os estudos com águas naturais foram escolhidas amostras provenientes de três diferentes fontes, que variam em localização e nível de poluição. A amostra A1 foi coletada na Represa do Broa, município de Itirapina, SP; a amostra A2 é do Ribeirão Feijão, utilizado como fonte de abastecimento de água potável do município de São Carlos, SP e a amostra A3 foi coletada do córrego Monjolinho que atravessa a zona urbana de São Carlos e é o destino para a maioria dos esgotos domésticos e industriais da cidade. A Tabela 3 apresenta alguns parâmetros e características das amostras coletadas.

Tabela 3. Parâmetros e características das amostras de águas naturais coletadas.

Amostra	pH	Condutividade $\mu S\ cm^{-1}$	Características observadas
A1	7,5	125,5	Alta turbidez, partículas em suspensão e inodora.
A2	6,7	55,5	Cristalina, sem partículas em suspensão e inodora.
A3	7,4	97,1	Altíssima turbidez, alta densidade de partículas em suspensão e forte odor.

As duas amostras de solo estudadas foram coletadas na Fazenda Canchim, propriedade da Embrapa Pecuária Sudeste (CPPSE), em São Carlos, SP e foram caracterizadas como pertencentes às classes Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Latossolo Roxo (LR). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos solos estudados e a Tabela 2 os seus teores de argila, silte e areia.

As medidas de determinação do Cd, Pb e paration metílico em água foram realizadas sem nenhuma adição de eletrólito suporte ou alteração da matriz analítica, sendo adicionadas apenas as alíquotas dos analitos para a construção das curvas e realizadas as varreduras voltamétricas de pulso diferencial (com redissolução para o caso dos metais), nas mesmas condições previamente utilizadas e já descritas anteriormente.

Para as amostras de solo, foi utilizado o mesmo procedimento das análises realizadas *in-situ* da etapa anterior, sendo usado o dispositivo de cápsula porosa (primeiro protótipo) desenvolvido para a realização das medidas (Figura 9).

Figura 9. Sistema utilizado para medidas *in-situ* no solo, composto de célula eletroquímica porosa, caixa de acrílico e potenciostato portátil, Palm-Sens®.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização do microeletrodo de irídio

A Figura 10 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os microeletrodos de irídio ($\phi = 150 \mu\text{m}$) e platina ($\phi = 10 \mu\text{m}$), sem o filme de Hg, em meio ácido (H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), no intervalo de potencial de $-0,15 \text{ V}$ a $1,0 \text{ V}$. Observa-se que os microeletrodos encontram-se em boas condições de uso, uma vez que os voltamogramas obtidos não apresentam ruídos, e o microeletrodo de platina apresentou um voltamograma típico em meio ácido de H_2SO_4 . Como era esperado, o microeletrodo de irídio não apresentou uma resposta eletroanalítica sem a existência do filme de Hg eletrodepositado. O irídio, quando não modificado (por exemplo, com um filme de Hg), geralmente não apresenta sinal analítico, i.e., é inerte para a maioria dos analitos. Essa é inclusive uma das vantagens na sua utilização, uma vez que conduz a resposta elétrica sem influenciar no meio reacional em análise.

Figura 10. Voltamogramas cíclicos dos microeletrodos de platina (a) e Irídio (b), em meio ácido (H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e velocidade de varredura 10 mV s^{-1} .

Foram obtidos também voltamogramas cíclicos em uma solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os dois eletrodos (Figura 11). Foi utilizada uma velocidade de varredura menor a fim de se garantir pelo menos uma parte do transporte de massa por difusão não-planar, de forma a se obter um comportamento voltamétrico sigmoidal para o microeletrodo de irídio. Observa-se que os voltamogramas se apresentam na forma sigmoidal, que é uma característica dos microeletrodos. Esse resultado está de acordo com o observado por Golas et al., (1987), sendo a resposta do microeletrodo de irídio relativa a um processo de transporte de massa misto, com contribuições de processos difusionais planares e não-planares, dado o tamanho do eletrodo. O seu maior tamanho, comparativamente com o microeletrodo de Pt de $10 \mu\text{m}$, explica o grande envelope de corrente observado nos voltamogramas obtidos para o irídio nas Figuras 10 e 11. Observa-se nos voltamogramas da Figura 11 um decréscimo na corrente limitante do ferrocianeto de potássio com o decorrer dos ciclos,

sendo esse um comportamento normal uma vez que este é um sistema redox controlado por difusão.

A Tabela 4 apresenta os potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) e as correntes limitantes no estado estacionário (i_d) obtidas para os microeletrodos de platina e irídio, à partir dos voltamogramas apresentados na Figura 11. A Tabela 4 também apresenta a densidade de corrente em cada microeletrodo (I_d). Observou-se, como esperado, uma maior corrente nominal obtida para o irídio, mas com uma densidade de corrente menor do que a observada para o microeletrodo de platina, devido à diferença de tamanho entre os dois eletrodos.

Uma vez que o perfil dos voltamogramas é sigmoidal, originando platôs ao invés de picos como resposta, tem-se um processo difusional de transporte de massa (Montenegro et al., 1991). Sendo assim, através da equação de Cottrell pode-se calcular tanto a densidade de corrente no estado estacionário (I_d) esperada como a corrente limite difusional no estado estacionário (i_d) esperada (Montenegro et al., 1991), de forma a verificar os resultados obtidos, através da equação:

$$I_d = nFDc^\infty / r_s \quad [7]$$

onde n é o número de elétrons envolvido na reação, F ($C \text{ mol}^{-1}$) é a constante de Faraday, D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) o coeficiente de difusão do sistema analisado, c^∞ (mol L^{-1}) a concentração da espécie eletroativa e r_s (cm) o raio da esfera.

Figura 11. Voltamogramas cíclicos com microeletrodos de platina (a) e Irídio (b), em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Tabela 4. Potenciais de meia-onda, correntes limitantes no estado estacionário e densidade de corrente (corrente / $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] \times \text{área}$), obtidos para os microeletrodos de platina e irídio.

	$E_{1/2} / \text{V}$	i_d / nA	$I_d / \text{A mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$
Irídio	0,48	2,37	0,014
Platina	0,72	0,813	1,03

Como os eletrodos em questão são na forma de micro-disco, tem-se que a difusão de espécies eletroativas para a superfície do eletrodo se dá de forma esférica. Sendo assim, usa-se para o estado estacionário a Eq. 7 descrita, ajustada da seguinte forma:

$$I_d = 4nFD c^\infty / \pi a \quad [8]$$

onde a (cm) é o raio do microdisco.

Multiplicando-se a equação 8 pela área do microdisco (πa^2), tem-se diretamente a corrente limite difusional no estado estacionário (Montenegro et al., 1991), dada por:

$$i_d = 4nFD c^\infty a \quad [9]$$

Adotando-se um coeficiente de difusão padrão de $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, chega-se a valores de corrente e densidade de $1,93 \text{ } \mu\text{A}$ e de $0,61 \text{ A mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para a platina, que são valores diferentes dos obtidos experimentalmente ($0,813 \text{ nA}$ e $1,03 \text{ A mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Isto pode ser devido a dois fatores: *i*) Diferenças entre a área geométrica e a área efetiva do eletrodo; *ii*) Diferenças oriundas do coeficiente de difusão das espécies em solução.

A existência de impurezas fica clara pelos resultados das voltametrias cíclicas em meio-ácido. Entretanto é muito difícil identificar a natureza exata dessa interferência. Essa interferência não pode ser considerada significativa se levarmos em conta a magnitude das correntes obtidas ao longo dos experimentos realizados, que é muito superior às praticadas nestes experimentos iniciais. Este fato pode ser exemplificado pela comparação dos voltamogramas em ferrocianeto de potássio (Figura 11) com os voltamogramas em meio-ácido (Figura 10), onde um aumento da corrente acaba por suprimir o sinal proveniente deste tipo de interferência.

4.2. Eletrodeposição do filme de Hg

O estudo do crescimento de núcleos fornece informações importantes a respeito do grau de repetibilidade com o qual o substrato pode ser preparado. O raio do depósito hemisférico é relacionado com o tempo de deposição por:

$$r = (2MDCt/\rho)^{1/2} \quad [10]$$

onde M é a massa molar do mercúrio ($200,59 \text{ g mol}^{-1}$), D é o coeficiente de difusão do íon Hg^{2+} ($0,847 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C é a concentração do íon Hg^{2+} ($10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$), t (s) é o tempo de deposição, ρ é a densidade do mercúrio a 25°C ($13,546 \text{ g cm}^{-3}$) e r (cm) é o raio da gota de mercúrio formada (Wehmeyer e Wightman, 1985). Com essa equação obtêm-se o tempo teórico mínimo necessário para o recobrimento total da superfície do substrato (Tabela 5).

Tabela 5. Cálculo dos tempos necessários para recobrimento dos microeletrodos.

material	diâmetro/raio	tempo teórico de recobrimento
	μm	s
irídio	150 / 75	~2250
platina	10 / 5	~50

Vale ressaltar que estes cálculos são apenas uma aproximação teórica do tempo necessário, que depende de muitos outros fatores, além dos levados em consideração na equação, como rugosidade da superfície, pureza do material, etc. Esses valores servem apenas como indicativo dos tempos a serem utilizados nos experimentos de otimização do recobrimento com testes cronoamperométricos em diferentes condições.

Para tanto, fez-se diversas deposições eletroquímicas do filme de Hg em diversos tempos baseados nos tempos teóricos calculados, pela redução eletroquímica do Hg sobre a superfície do microeletrodo usando a técnica de cronoamperometria. O filme formado é na forma de monocamada, devido ao fato do potencial aplicado ser constante no tempo.

As condições de eletrodeposição para cada microeletrodo, baseadas e adaptadas da literatura (Osteryoung et al., 1987, Kounaves et al., 1987, Nyholm e Bjorefors 1996) são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de recobrimento para os microeletrodos utilizados.

microeletrodo	potencial aplicado V	[Hg(NO ₃) ₂] <i>mol L⁻¹</i>
irídio	-0,4	10 ⁻³
platina	-0,2	10 ⁻¹

A quantidade de carga Q (Coulomb) é calculada pela integração dos cronoamperogramas (área resultantes). A Figura 12 apresenta exemplos de cronoamperogramas para os microeletrodos de platina (a) e irídio (b) em solução de Hg(NO₃)₂ e os valores de carga obtidos.

Figura 12. Cronoamperogramas obtidos para os microeletrodos de platina (a) e irídio (b), em solução aquosa de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ conforme tabela 6, em diferentes tempos, com potenciais de -0,2 e -0,4V aplicados respectivamente em cada eletrodo.

O número de mols de Hg eletrodepositados pode ser obtido conhecendo-se a carga Q, pela seguinte equação:

$$Q = nNF \quad [11]$$

onde Q (C) é a carga obtida pela integração da curva I versus tempo de recobrimento, N é o número de mols de Hg formado no eletrodepósito, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F (C mol^{-1}) a constante de Faraday.

A partir do número de mols de Hg eletrodepositado obtido e da concentração da solução de Hg usada, pode-se encontrar o volume de Hg eletrodepositado ($[\text{Hg}] = N \text{ V}^{-1}$). Considerando-se a geometria do eletrodepósito como uma semi-esfera, obtém-se o raio do hemisfério de Hg formado a partir da equação do volume de um hemisfério, calculado pela equação à seguir:

$$V = \frac{2}{3} \pi r_e^3$$

[12]

onde V é o volume do eletrodepósito (cm^3) e r_e é o raio do eletrodepósito formado.

De acordo com Wehmeyer e Wightman (1985), para uma deposição satisfatória deve-se considerar um raio de eletrodepósito igual ou maior ao diâmetro do microeletrodo, uma vez que a exata localização da nucleação não é previsível. A Figura 13 mostra as respostas das cargas calculadas em função do tempo de deposição para os microeletrodos de Pt (a) e Ir (b).

Figura 13. Carga acumulada em função do tempo de recobrimento, para os eletrodepósitos de filme de mercúrio em solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, para a platina (a) e irídio (b). Potenciais de eletrodeposição de $-0,2$ V e $-0,4$ V, respectivamente.

Dessa forma, considerando os diâmetros de $159 \mu\text{m}$ e $17 \mu\text{m}$ para o irídio e platina, que são valores um pouco maiores que os reais, e a equação 11, pode-se calcular os tempos ótimos de recobrimento para cada microeletrodo, que foram de 60 s para a platina e 3600 s para o irídio, sendo que em tempos muito grandes há o destacamento da gota de Hg. A Figura 14 mostra algumas fotos obtidas com

microscópio ótico das superfícies do eletrodo de irídio antes e depois do recobrimento, com diferentes tempos de deposição e a Figura 15 uma comparação entre os recobrimentos obtidos para os microeletrodos de Pt e Ir.

Figura 14. Fotos com ampliação em microscópio ótico do microeletrodo de Ir com diferentes tempos de deposição de Hg. A = Antes da deposição, B = 2400 s de deposição, C = 3600 s de deposição.

Figura 15. Fotos com ampliação ao microscópio ótico dos microeletrodos de platina ($d = 10 \mu\text{m}$) e irídio ($d = 150 \mu\text{m}$) com e sem deposição de mercúrio.

4.3. Desenvolvimento das metodologias para determinação dos pesticidas e metais

4.3.1. Voltamogramas cíclicos

A Figura 16 apresenta voltamogramas cíclicos sucessivos para o inseticida paration metílico (a), nitrato de cobre (b), nitrato de chumbo (c) e nitrato de cádmio (d),

todos em pH próximo a neutro e concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. O paration metílico (Figura 16a) apresentou um pico de redução em torno de $-0,6\text{V}$, referente à redução irreversível do inseticida à amino-paration (Castanho et al., 2003).

Para o cobre (Figura 16b), verificam-se nos voltamogramas cíclicos os picos relativos ao par redox $\text{Cu}/\text{Cu(II)}$ e uma pequena diminuição do pico de redução devido a diminuição da espécie Cu(II) na camada de difusão, próxima ao eletrodo, conforme a reação eletroquímica se processa.

Figura 16. Voltamogramas cíclicos sucessivos de soluções aquosas, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de paration metílico em pH 6,5 e $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ (a), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em pH 6,8 e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (b), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em pH 6,0 e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (c) e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em pH 7,0 e $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ (d).

A oxidação do cobre se deu em -0,1 V aproximadamente, com um pequeno aumento na corrente de pico com o aumento do número de ciclos. Para Pb e Cd observou-se também um aumento na corrente de pico de oxidação com a evolução dos ciclos voltamétricos (maior para o cádmio). Este comportamento sugere que uma etapa de pré-acumulação dos íons metálicos pode trazer ganhos na eletroanálise desses metais. As oxidações do Pb e Cd se deram em -0,3 V e -0,5 V, respectivamente. Os valores dos potenciais de oxidação dos três metais favorecem aparentemente para uma determinação simultânea desses íons, uma vez que os potenciais de oxidação obtidos são relativamente bem espaçados (-0,1 V, -0,3 V e -0,5 V, para Cu, Pb e Cd, respectivamente).

4.4. Otimização da velocidade de varredura, condições de pré-acumulação do analito e pH de trabalho

4.4.1. Velocidade de varredura

A Figura 17 apresenta voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o inseticida paration metílico e os três metais estudados, sem a utilização de uma etapa de pré-deposição, a fim de se avaliar a influência da velocidade de varredura na resposta de cada analito. Verificou-se que para o paration metílico (Fig. 17a) há um aumento das correntes de pico com o aumento da velocidade, provavelmente devido à formação de uma menor camada de difusão da espécie em velocidades maiores havendo, portanto, uma maior concentração de espécies a serem reduzidas na superfície do eletrodo. Isso também explica o leve deslocamento de potencial no sentido catódico encontrado para velocidades maiores, já que para uma camada de difusão menor, é necessária uma energia menor para que a reação redox se processe, uma vez que as espécies encontram-se mais próximas ao eletrodo. A velocidade de varredura de trabalho selecionada para o paration metílico foi a de 20 mVs⁻¹.

Para cobre e chumbo (Figuras 17b e c), observa-se um aumento nas intensidades das correntes de pico com a diminuição da velocidade de varredura. Esse aumento é comum em estudos com metais (Merkoçi et al., 2000) e pode ser devido a uma lenta velocidade de reação da oxidação do íon, melhor captada em baixas velocidades, bem como o favorecimento da concentração de cobre e chumbo sobre o filme de Hg em baixas velocidades, uma vez que se tem um tempo maior de aplicação dos potenciais no eletrodo favorecendo o acúmulo do analito em sua superfície. Para o Cd(II), verifica-

se um aumento da corrente de pico para velocidades de varreduras maiores, tal como observado para o paration metílico.

Figura 17. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em diferentes velocidades de varredura com microeletrodo de irídio recoberto com filme fino de Hg em solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de paration metílico em pH 7,0 (a), Cu em pH 6,8 (b), Pb em pH 6,0 (c) e Cd em pH 7,0 (d). Altura de pulso de 50 mV.

4.4.2. Condições de pré-accumulação do analito e pH de trabalho

Estabeleceu-se como condição comum de pré-accumulação para os três metais (Cu, Pb e Cd) um tempo de 300 s, conforme sugerido por Merkoçi et al., (2000). Avaliou-se também a influência do pH na resposta dos quatro analitos (paration metílico, Cu, Pb e Cd). Abaixo são apresentados os resultados da variação do potencial de pré-accumulação e pH para cada um dos analitos:

Cobre

As Figuras 18 e 19 apresentam os voltamogramas de pulso diferencial do experimento de variação de potencial e pH, respectivamente. Adotou-se o potencial de -1,1 V como padrão pela melhor repetibilidade dos voltamogramas (Fig. 18b) e por ser suficientemente catódico dado o potencial de redissolução anódica do Cu(II).

Figura 18. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (pH 6,8) com variação de potencial de pré-accumulação (-0,9 a -1,7 V). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso=50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

Figura 19. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ com variação de pH da solução (3,6 a 8,1). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$. pH ajustados com HNO_3 e NH_4OH em soluções diluídas.

Já para o pH (Fig. 19), adotou-se como padrão o valor de 6,9, por ser próximo ao pH das amostras de solo a serem estudadas (menor alteração da matriz analítica), facilitando as análises in-situ e por apresentar ainda uma boa resposta de corrente apesar de não ser a maior. Além disso, o potencial de pico neste pH se encontra numa região mais catódica, e, portanto, mais distante da região de oxidação do Hg.

Chumbo

Para o chumbo, observou-se que a intensidade da corrente de pico de oxidação aumentou significativamente com o uso da etapa de pré-accumulação, passando de 300 nA para 500 nA, para uma solução $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb(II). Entretanto, essa intensidade não variou muito com os diferentes potenciais de pré-accumulação aplicados (Figura 20). Deste modo, o potencial de deposição de trabalho escolhido foi o de $-1,1 \text{ V}$, que é o mesmo utilizado para o cobre, possibilitando uma padronização dos parâmetros de determinação dos metais, visando análises combinadas (em uma única varredura) desses metais.

Com relação ao pH (Figura 21), foi escolhido o de 6,0 como pH de trabalho, pois apresentou a maior resposta e também por ser bastante conveniente por estar próximo ao pH natural das amostras naturais.

Figura 20. Voltamogramas de pulso diferencial (a) obtidos para uma solução aquosa de $50 \mu g mL^{-1}$ de $Pb(NO_3)_2$ em água (pH 6,0), sem adição de eletrólito suporte, com variação de potencial de pré-acumulação de -1,1 a -1,7 V. $v = 2 mV s^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 s$.

Figura 21. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, de $50 \mu g mL^{-1}$ de $Pb(NO_3)_2$ com variação de pH da solução (4,1 a 8,4). Velocidade de varredura de $2 mV s^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 s$, $E_{ac} = -1,1 V$. pH ajustados com HNO_3 e NH_4OH .

Cádmio

As Figuras 22 e 23 apresentam os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com a variação do potencial de pré-accumulação e pH da solução para o íon Cd(II).

Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial (a) obtidos para uma solução aquosa, sem adição de eletrólito suporte, contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 7,1) e variação da corrente de pico (b) em função do potencial de pré-accumulação (-1,1 a -1,7V). Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV , $t_{ac} = 300\text{s}$.

Verifica-se que os potenciais de deposição mais catódicos são os que geram as maiores correntes de pico nos voltamogramas. Entretanto, visando-se a padronização da aplicação da etapa de pré-accumulação entre os diversos metais, adotou-se o potencial de -1,1 V, mesmo não sendo o que apresenta a maior corrente, uma vez que a corrente nesse potencial aplicado apresenta valor ainda considerável.

Neste caso, o aumento na corrente de pico proporcionado pela etapa de pré-accumulação (para $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$) foi de 110 nA, ou seja, de 60 para 170 nA, em uma solução contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd(II).

Com relação ao pH (Figura 23), foi possível também de se adotar o pH próximo a neutro, tal como foi feito para o Pb e o Cu, visando a utilização de um mesmo conjunto de condições eletroanalíticas para a realização de experimentos para determinação simultânea de Cu, Pb e Cd.

Figura 23. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e correntes de pico (b) obtidos para uma solução aquosa contendo $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, sem adição de eletrólito suporte, com variação de pH da solução de 4,1 a 8,2. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$. pH ajustados com HNO_3 e NH_4OH .

Para o paration metílico, não houve a necessidade da aplicação de uma etapa de pré-acumulação na superfície do microeletrodo e, portanto, não foi avaliada a sua resposta em função dos potenciais de pré-acumulação. O pH de trabalho escolhido foi o pH natural da solução (7,0) com base no trabalho de Castanho et al., (2003), que realizou medidas de paration metílico em solução do solo com o eletrodo de gota pendente de mercúrio.

4.4.3. Estudo de estabilidade do filme de Hg

Nesta etapa são apresentados os resultados de varreduras sucessivas em um mesmo eletrodepósito de mercúrio para os quatro analitos. Esses experimentos têm como objetivo avaliar a capacidade da utilização do microeletrodo de irídio com um mesmo eletrodepósito em medidas sucessivas sem a necessidade de renovação do eletrodepósito, avaliando a repetibilidade e resistência do filme de Hg. Para os metais, as medidas foram realizadas em três condições diferentes de concentração dos analitos, com os parâmetros das técnicas (velocidades de varreduras, pH e potenciais e tempos de pré-accumulação) otimizados.

Paration Metílico

A Figura 24 apresenta os voltamogramas obtidos em 3 experimentos (a,b,c), cada um com um novo eletrodepósito, e as correntes de pico obtidas em função do número de medidas sucessivas (d,e). Observa-se que, mesmo mantendo-se as mesmas condições de eletrodeposição do mercúrio na superfície do irídio, há uma variação considerável nas correntes de pico dos voltamogramas para diferentes eletrodepósitos (Figura 24d). Isso ocorre devido ao fato de que, apesar das condições constantes de deposição, a nucleação do mercúrio sobre o irídio é difícil de ser controlada e ocorre de forma aleatória por toda a superfície do eletrodo, gerando um filme ligeiramente diferente a cada deposição.

Assim, visando se eliminar este efeito de variabilidade no filme de Hg eletrodepositado, fez-se uma normalização, dividindo-se todas as correntes de pico

pelos três primeiros valores medidos em cada série de varreduras. Os valores das correntes normalizadas são apresentados na Figura 24e. Verifica-se, com esse procedimento, uma boa concordância da resposta obtida em diferentes eletrodepósitos e ele pode, portanto, ser utilizado para normalizar os valores de corrente de pico e eliminar o efeito da variabilidade da formação dos eletrodepósitos, viabilizando o uso do microeletrodo para fins analíticos.

Observa-se nos 3 experimentos um decaimento linear, com uma perda de sinal de corrente de pico de 2,5 % para cada conjunto de 10 varreduras, que é uma perda que pode ser considerada aceitável para um conjunto de análises.

Figura 24. Voltamogramas de pulso diferencial em 50 varreduras sucessivas 3 diferentes eletrodepósitos de Hg no microeletrodo de Ir (a, b, c) e as correntes de pico obtidas (d) e normalizadas (e) em função do número de varreduras. Concentração do paration metílico de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ em solução aquosa, sem a adição de eletrólito suporte, pH 6,8, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e altura de pulso de 50 mV.

Cobre

Para se verificar a estabilidade do filme de Hg frente à varreduras sucessivas, avaliou-se também o efeito da concentração do cobre em solução (0,1; 1 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) na corrente de pico. Foram realizadas 40 medidas sucessivas para cada concentração de Cu(II), sendo que em cada experimento (diferentes concentrações) um novo filme de mercúrio foi eletrodepositado na superfície do microeletrodo de irídio.

A Figura 25 apresenta os voltamogramas a cada 10 varreduras, para melhor visualização do efeito do número de varreduras (a,b,c). Para a concentração de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ observa-se uma deformação dos picos, provavelmente devido ao aparecimento de um pré-pico de re-oxidação do cobre, em alta concentração na solução, o qual tem baixa solubilidade em mercúrio.

Os gráficos das Figuras 25 (d,e,f) apresentam as variações das correntes de pico do Cu(II) nas três concentrações: em d) na forma original; em e) com fatores de multiplicação permitindo uma visualização em uma mesma escala; e em f) com uma normalização, dividindo-se cada valor de corrente pelo valor inicial (média das quatro primeiras medidas) em cada concentração (0,1; 1 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

Considerando-se o comportamento das correntes de pico com o número de varreduras para as três concentrações em conjunto verifica-se um aumento de 2,5% a cada 10 varreduras.

A utilização da etapa de pré-acumulação faz com que a intensidade da corrente obtida aumente muito. A etapa de pré-acumulação nas condições utilizadas proporcionou um aumento da ordem de 10 vezes na corrente de pico, o que melhora em muito a sensibilidade da metodologia proposta. Este é um fator muito importante a

ser considerado na medida de amostras reais, como por exemplo, de solos onde o nível de interferência, e conseqüente perda do sinal, podem ser muito elevados.

Os valores médios das correntes de pico, bem como suas variações estatísticas (desvio padrão e coeficiente de variação) obtidos para as três concentrações (0,1, 1 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$) são apresentados na Tabela 7. Observa-se que apesar dos desvios padrão de I_p aumentarem com o aumento da concentração da solução, o desvio relativo ou coeficiente de variação ficou em torno de 5%, mostrando uma variação relativa similar para os três casos.

Vale ressaltar que esses coeficientes de variação refletem a variação média para um mesmo eletrodepósito de Hg. Quando da comparação entre medidas com filmes diferentes, estas variações podem alcançar valores maiores, havendo a necessidade do procedimento de normalização apresentado na Figura 25e.

Figura 25. Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em solução aquosa, sem a adição de eletrólito suporte, pH 6,8, nas concentrações de 10 (a), 1 (b) e 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (c) para 40 varreduras sucessivas. $E_{\text{ac}} = -1,1 \text{ V}$; $t_{\text{ac}} = 300 \text{ s}$, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV. Em d) é apresentada a variação da corrente de pico em função do número de medidas, em e) com fatores de multiplicação e em f) as correntes são normalizadas com os quatro primeiros pontos.

Tabela 7. Correntes médias e variações estatísticas para 40 varreduras sucessivas em um mesmo eletrodepósito para cada concentração de Cu(II).

Concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	I_p (nA)		
	Média	D.P.	C.V.(%)
0,1	27,9	1,8	6,3%
1	167,1	6,7	4,0%
10	1623,5	89,3	5,5%

D.P. = desvio padrão, *C.V.* = coeficiente de variação= $(DP/média) \times 100\%$.

Chumbo

Os voltamogramas dos experimentos com varreduras sucessivas em três diferentes concentrações de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ são apresentados na figura 26 (a,b,c), respectivamente, para as concentrações de 50, 10 e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$. Esses valores de concentrações são maiores daqueles utilizados para o cobre ($10, 1$ e $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$) pois as correntes de oxidação obtidas para o Pb(II) são bem menores daquelas obtidas para o Cu(II). Para o Cd(II) foram utilizadas também os mesmo valores de concentrações daqueles utilizados para o Pb(II) pois apresentam comportamento similar.

Assim como para o cobre, as maiores concentrações apresentaram picos deformados, devido provavelmente à re-oxidação do chumbo, que encontra-se em grande quantidade, não dissolvido na superfície do filme de mercúrio.

Figura 26. Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 6,0), nas concentrações de 50 (a), 10 (b) e 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (c) para 40 varreduras sucessivas. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV. Em d) é apresentada a variação das correntes de pico com o número de medidas, em e) com fatores de multiplicação e em f) as correntes são normalizadas com os quatro primeiros pontos medidos.

Verifica-se para as três concentrações um aumento das correntes de pico de oxidação do Pb na redissolução anódica. Esses efeitos podem ser melhor visualizados na Fig. 26e, onde utiliza-se um fator de multiplicação diferente para cada concentração, de modo que as correntes estejam numa escala equivalente. Já com os dados normalizados (correntes divididas pelas correntes iniciais em cada concentração – média das quatro primeiras medidas) verifica-se um aumento de corrente de forma diferenciada em função da concentração, com cerca de 2,6%, 7,8% e 22,2% de aumento para cada 10 varreduras, respectivamente para 50, 10 e 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb. Na média das três concentrações obteve-se um aumento de cerca de 11% para cada 10 varreduras, que é bem maior do que os 2,5% obtidos para o caso do Cu. Essa variação vai de encontro ao fato de o Pb possuir menor sinal de resposta, o que influi na sensibilidade da técnica para a determinação deste íon.

Da mesma forma como sugerido para o Cu, este aumento das correntes de pico deve estar associado à redissolução incompleta do chumbo reduzido na superfície do mercúrio durante uma varredura, que causa um aumento de corrente de oxidação na varredura seguinte.

A Tabela 8 apresenta os valores médios, desvios e coeficientes de variação das correntes apresentados na Fig. 26d. Esses coeficientes de variação refletem os aumentos já discutidos anteriormente, e referem-se aos desvios observados para um mesmo eletrodepósito de Hg. A variação média foi de cerca de 11%, que significa praticamente o dobro do obtido para o Cu (C.V.= 5,3%).

Tabela 8. Correntes médias e variações estatísticas para 40 varreduras sucessivas em solução de 1, 10 e 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de chumbo.

Concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	I_p (nA)		
	Média	D.P.	C.V.(%)
1	55,1	10,2	18,5%
10	124,9	11,0	8,8%
50	372,9	21,7	5,8%

D.P. = desvio padrão, C.V. = coeficiente de variação=(DP/média)x100%.

Cádmio

A Figura 27 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial de número 1, 10, 20, 30 e 40 das 40 varreduras sucessivas em soluções de 50 (a), 10 (b) e 1 (c) $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd(II). Tal como ocorrido para o Cu(II) e Pb(II) observa-se deformações nas varreduras da amostra de concentração maior também devido à re-oxidação do analito não dissolvido no mercúrio.

Observa-se também que para os experimentos em maiores concentrações há um deslocamento do potencial de pico no sentido catódico conforme o número de varreduras. Isso se dá devido a maior ocorrência de espécies na região próxima ao eletrodo (camada de difusão), sendo menor a energia necessária para o processo redox se processar, levando a menores potenciais.

A Figura 27e evidencia que para as concentrações de 50 e 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ há um aumento das correntes de pico com o número de varreduras enquanto que para a concentração de 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ há um pequeno decréscimo. As variações obtidas das regressões lineares foram de 13,6%, 17,3% e -0,6% para cada 10 varreduras, respectivamente para 50, 10 e 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Na média obteve-se um aumento de 10,1% para cada 10 varreduras, que é um valor bem próximo aos 11% obtidos para o Pb.

A Tabela 9 apresenta os valores médios e desvios das correntes de pico sucessivas para as três concentrações de Cd(II). Os resultados são da mesma ordem de grandeza dos obtidos para o chumbo, conforme já mencionado anteriormente.

Uma compilação dos resultados obtidos para a avaliação da estabilidade do filme para as medidas sucessivas em um único eletrodepósito, considerando as médias das 3 repetições com diferentes eletrodepósitos e concentrações é apresentada na Figura 28.

Figura 27. Voltamogramas de pulso diferencial do $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 7,1), nas concentrações de 50 (a), 10 (b) e $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ (c) para 40 varreduras sucessivas. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV . Em d) é apresentada a variação das correntes de pico com o número de medidas, em e) com fatores de multiplicação e em f) as correntes são normalizadas com os quatro primeiros pontos medidos.

Tabela 9. Correntes médias e variações estatísticas para 40 varreduras sucessivas em solução de 1, 10 e $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cádmio.

Concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	I_p (nA)		
	Média	D.P.	C.V.(%)
1	11,47	1,149	10,0%
10	95,66	15,13	15,8%
50	299,72	41,65	13,9%

D.P. = desvio padrão, C.V. = coeficiente de variação = $(DP/média) \times 100\%$.

Figura 28. Correntes de pico (normalizadas) de oxidação do cobre, chumbo e cádmio por redissolução anódica e de redução do paration metílico com medidas sucessivas (média dos três experimentos com diferentes concentrações dos íons metálicos e três repetições para o paration metílico).

Para cada conjunto de 10 medidas sucessivas obteve-se uma diminuição da corrente de pico de 3,3% para o paration metílico e aumentos de 2,5% para o Cu(II), 10,9% para o Pb(II) e 10% para o Cd(II). Portanto, a utilização de um único eletrodepósito para a medida de um dado conjunto de análises deve considerar esses efeitos observados, principalmente em aplicações analíticas. Uma possibilidade de se minimizar esses efeitos pode ser, por exemplo, utilizando um procedimento para a limpeza do eletrodo, com a aplicação de um potencial para redissolver excessos dos metais acumulados no filme de mercúrio após cada conjunto de três ou cinco medidas.

Figura 29. Médias das correntes de pico de oxidação (40 medidas sucessivas) em função da concentração do íon metálico.

A Figura 29 apresenta uma síntese dos valores médios e desvios obtidos nos experimentos com medidas sucessivas, considerando as médias em cada concentração utilizada. Observa-se que a resposta do Cu é muito maior que as do Pb e Cd e que isso deve refletir em um menor limite de detecção para o Cu. O efeito da linearidade da curva analítica e da repetibilidade serão melhor avaliados na seção seguinte.

4.5. Curvas Analíticas

As curvas analíticas foram obtidas por adição de padrões para os três íons metálicos (Cu, Cd e Pb) e para o inseticida paration metílico, cujos resultados são apresentados à seguir.

Paration Metílico

A Figura 30 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial de uma das quatro séries de experimentos obtidos (cada um com um eletrodepósito de mercúrio diferente) para diferentes concentrações de paration metílico (a) e as correntes de pico obtidas para todas as quatro séries de experimentos realizadas (b). Observa-se um nítido deslocamento do potencial de redução do paration metílico para potenciais mais negativos (b), como já verificado por outros autores (Castanho et al., 2003) e atribuído à adsorção do produto da redução irreversível do inseticida na superfície do eletrodo. Esse comportamento é minimizado com o uso da técnica de polarografia de pulso diferencial onde se tem a renovação da gota de mercúrio para cada potencial aplicado, e também pode ser eliminado com a renovação do filme eletrodepositado de Hg.

A variação observada nas correntes de pico das curvas analíticas (b) é devido à variabilidade na eletrodeposição dos filmes de mercúrio, já observada anteriormente. Entretanto, verificou-se uma boa linearidade das curvas analíticas para a faixa de concentrações utilizada, como verificado também por Castanho et al., (2003). Essa boa linearidade sugere um baixo nível de interferência ou complicações severas de adsorção e formação de compostos com o Hg no filme de mercúrio.

Figura 30. Voltamogramas de pulso diferencial (a) para o paration metílico obtidos em diversas concentrações em solução aquosa, com adição de 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,8 e curvas analíticas (b), obtidos com microeletrodo de irídio com eletrodepósito de mercúrio. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV .

Visando minimizar o efeito das respostas do paration metílico com diferentes eletrodepósitos, testou-se um procedimento de normalização, assim como utilizado em experimentos anteriores, dividindo-se todas as correntes de pico por um valor de referência adotado como a corrente de pico para a concentração de $20 \mu\text{g mL}^{-1}$, obtido por interpolação na equação linear ajustada para cada um dos quatro experimentos. A Figura 31 mostra as curvas analíticas normalizadas, assim como a curva analítica média resultante, que foi utilizada como curva de trabalho. O limite de detecção obtido foi de $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$. Este limite de detecção foi obtido pela expressão $LD = 3\sigma/tg\alpha$, onde σ é o desvio padrão de 10 repetições do branco e $tg\alpha$ a tangente da curva analítica, para a primeira região linear (até $5 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Verifica-se que a variação entre os dados obtidos foi reduzida de forma bastante satisfatória, viabilizando assim o uso deste procedimento para a determinação do paration metílico com um bom nível de sensibilidade.

Figura 31. Correntes de pico normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica.

Cobre

Assim como para o paration metílico, foram obtidas as curvas analíticas para o cobre, em cinco replicatas (Figura 32) pela técnica de voltametria de pulso diferencial, sendo cada uma obtida com um eletrodepósito de mercúrio diferente. A partir dos voltamogramas obtidos, verificou-se o pico de oxidação do cobre, bem definido, e em uma comparação direta observou-se uma variação significativa das correntes entre os experimentos, principalmente para concentrações maiores que $1 \mu\text{g mL}^{-1}$. Essa diferença é devida às dificuldades de repetibilidade do filme de mercúrio

eletrodepositado, embora tenha sido utilizado o mesmo procedimento de preparo do eletrodo em todas as replicatas.

A partir da curva analítica obtida, pode-se observar duas regiões lineares, uma até $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e outra acima deste valor. Essa não linearidade deve-se à saturação do filme de Hg com o aumento da concentração de analito. O potencial de resposta do Cu(II) não sofreu alterações durante as medidas.

Figura 32. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curvas analíticas obtidas (b) para o cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) em solução aquosa em diferentes concentrações, com adição de 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,8). Cada experimento realizado em um novo filme de Hg eletrodepositado. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$, veloc. varredura: 2 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV .

O limite de detecção calculado foi de $0,32 \mu\text{g mL}^{-1}$. Para cada experimento (diferente eletrodepósito) foram obtidos três voltamogramas para cada concentração, de modo que pudesse ser analisada a repetibilidade da medida em um dado eletrodepósito, bem como entre os vários eletrodepósitos. A Tabela 10 apresenta a variação observada entre as correntes obtidas para um mesmo eletrodepósito e para

eletrodepósitos diferentes, em diversas concentrações, sendo esta variação expressa como o coeficiente de variação ($100 \times [\text{desvio padrão}/\text{média}]$).

Para cada eletrodepósito os coeficientes de variação médios das correntes de pico obtidos foram da ordem de 10 %, sendo da mesma ordem da variação já observada em experimentos anteriores. Entretanto, comparando-se as correntes de pico obtidas para cada uma das concentrações, mas para diferentes eletrodepósitos, observa-se uma variação média de 30%, ou seja, cerca de três vezes maior que a variação média observada em um único eletrodepósito. Isso se dá pela variabilidade do filme de Hg eletrodepositado.

Tabela 10. Correntes de pico (nA) e coeficientes de variação nas adições padrão de Cu(II) em diferentes experimentos com diferentes eletrodepósitos de Hg.

	0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$		0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$		1 $\mu\text{g mL}^{-1}$		2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$		5 $\mu\text{g mL}^{-1}$		10 $\mu\text{g mL}^{-1}$		CV _{média}
	$I_p^\&$	CV [*]	$I_p^\&$	CV [*]	$I_p^\&$	CV [*]	$I_p^\&$	CV [*]	$I_p^\&$	CV [*]	$I_p^\&$	CV [*]	
1	15,1	22,5	31,5	8,3	80,6	7,4	189,5	9,1	448,7	9,8	673,2	5,8	10,5
2	21,7	10,5	44,1	12,6	99,8	6,3	290,1	5,5	659,0	6,6	941,7	5,3	7,8
3	30,5	15,4	12,6	11,3	153,7	8,1	432,7	6,9	995,0	8,7	1330	3,8	8,9
4	22,8	17,1	11,3	9,6	126,2	9,7	321,1	11,7	747,2	7,1	878,4	2,9	9,6
5	21,9	18,3	9,6	9,6	110,0	7,7	304,0	12,4	667,7	7,0	878,4	2,9	9,7
CV [#]		27,9	9,6	33,2		27,7		32,5		31,7		28,7	30,3

$I_p^\&$ = média da corrente de pico (nA) de três medidas consecutivas

CV (%) = (desvio padrão / I_p médio) $\times$ 100

CV^{*} da corrente de pico de três voltamogramas sucessivos (%)

CV[#] da corrente de pico considerando a variação entre os cinco experimentos, por ponto de concentração

Apesar da grande variação encontrada entre eletrodepósitos, é possível utilizar o mesmo procedimento de normalização das correntes usado para o caso do paration metílico, dividindo-se as correntes de pico por uma corrente de referência, escolhida como a corrente de pico na concentração de 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$, por estar aproximadamente na

metade da faixa de linearidade encontrada ($0-5 \mu\text{g mL}^{-1}$). Utilizando-se esse procedimento obtém-se uma boa concordância da corrente normalizada ($I_p^* = I_p / I_p^{2\mu\text{g mL}^{-1}}$) como pode ser visto na Figura 33.

Figura 33. Correntes de pico de oxidação do cobre normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica.

Chumbo

Da mesma forma como feito para o Cobre, foram realizados experimentos de adição padrão de Pb(II) em cinco diferentes eletrodepósitos de Hg. A Figura 34 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial de um desses experimentos (a) e as correntes de pico em função da concentração adicionada (b). Verificam-se também duas regiões de linearidade (até $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ e acima deste valor). Isso se deve à ocorrência de saturação do filme de Hg por íons Pb(II) com o aumento da concentração do analito. O potencial de oxidação do chumbo praticamente não sofreu alteração com

o aumento da concentração. O limite de detecção calculado pela reta da região linear de menores concentrações foi de $0,26 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Figura 34. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curvas analíticas obtidas (b) para uma solução de Pb(II) em diferentes concentrações em água pH 6,0. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Voltametria de pulso diferencial, veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV .

Os coeficientes de variação obtidos para as diversas concentrações, para um mesmo eletrodepósito de Hg e entre diferentes eletrodepósitos são apresentados na Tabela 11.

Os níveis de variação obtidos são aceitáveis e se mostram melhores que os obtidos para o cobre quando se considera a média das variações para um dado eletrodepósito (4,7 %) ou entre eletrodepósitos (17,2 %). No caso do cobre a variação média obtida para um dado eletrodepósito foi de cerca de 10 % enquanto o valor médio entre eletrodepósitos foi de 30%. Mesmo assim, a variação obtida entre filmes diferentes (17,2 %) torna necessária a utilização de um procedimento de normalização, a fim de minimizar esse efeito produzido por diferenças na nucleação do filme de mercúrio.

Para tanto, as curvas analíticas foram normalizadas, tomando-se como referência a corrente em $2 \mu\text{g mL}^{-1}$, obtida por meio de interpolação nas curvas analíticas, levando-se em conta as suas equações de reta e considerando a região linear até $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ como a região de trabalho. A Figura 35 apresenta os pontos experimentais após a normalização.

Tabela 11. Correntes de pico (nA) e coeficientes de variação nas adições padrão de Pb(II) em diferentes experimentos com diferentes eletrodepósitos de Hg.

	$0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$		$0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$		$1 \mu\text{g mL}^{-1}$		$1,5 \mu\text{g mL}^{-1}$		$3 \mu\text{g mL}^{-1}$		$5 \mu\text{g mL}^{-1}$		$7 \mu\text{g mL}^{-1}$		$10 \mu\text{g mL}^{-1}$		CV*
	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	média
1	15,8	2,5	26,8	2,0	28,0	8,5	44,9	6,8	84,3	2,3	115,5	3,2	144,2	2,8	174,2	1,0	3,6
2	13,7	5,9	22,8	10,3	30,4	12,2	50,0	1,0	100,9	1,5	132,8	1,7	160,5	3,8	196,2	1,3	4,7
3	5,4	6,5	12,1	6,9	21,3	5,0	37,4	3,3	78,5	1,2	92,9	2,8	142,9	3,2	171,3	1,2	3,8
4	4,9	18,4	17,1	10,9	31,4	1,8	49,2	4,7	78,9	1,2	109,5	2,9	118,7	3,1	134,8	1,8	5,6
5	11,8	9,8	17,2	9,9	29,5	10,4	51,3	7,4	81,7	1,4	98,2	2,1	156,1	3,2	190,8	0,8	5,6
CV [#]	31,1		29,7		14,2		12,1		10,9		14,3		11,2		13,8		17,2

Ip^{*} = média da corrente de pico (nA) de três medidas consecutivas

CV (%) = (desvio padrão / Ip médio) x 100

CV* da corrente de pico de três voltamogramas sucessivos (%)

CV[#] da corrente de pico considerando a variação entre os cinco experimentos, por ponto de concentração.

Figura 35. Correntes de pico de oxidação do chumbo normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica.

Cádmio

Da mesma forma como para os outros metais (Cu e Pb) foram realizados cinco experimentos com adição padrão em diferentes eletrodepósitos. A Figura 36 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para um dos experimentos (a) e as correntes de pico obtidas para os cinco experimentos, em diferentes eletrodepósitos de Hg (b). Foram obtidas as curvas analíticas para determinação do cádmio da mesma forma como feito para os outros metais, sendo o limite de detecção obtido de $0,85 \mu\text{g mL}^{-1}$, ou seja, o maior obtido dentre os três metais já estudados.

Figura 36. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curvas analíticas obtidas (b) para uma solução de Cd(II) em água pH 7,1. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.

Verifica-se também para este caso duas regiões de linearidade, sendo uma até $1,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e outra acima desse valor, tal como ocorreu para o Cu e Pb. Esse comportamento se deve a saturação do Hg na superfície eletródica por íons Cd(II) quando do aumento da concentração do analito. O potencial de resposta do Cd(II) praticamente não sofreu alterações durante as medidas.

As variações estatísticas obtidas para uma mesma série de experimentos (mesmo filme eletrodepositado) e comparando-se os resultados obtidos com diferentes eletrodepósitos são apresentados na Tabela 12.

A variação média quando se considera um dado eletrodepósito foi de 7,4 % para o Cd(II). No caso do Pb(II) a variação foi de 4,7 % e do Cu(II) de 9,3 %, ou seja, as variações são em média menores que 10 % para um conjunto de 24 medidas (8 concentrações x 3 repetições) por eletrodepósito de Hg, o que está de acordo com os resultados observados quando da avaliação da estabilidade do filme de Hg

eletrodepositado, revelando uma durabilidade de mais de 20 medidas, sem prejuízos na sensibilidade da metodologia proposta. Já quando se consideram cinco diferentes eletrodepósitos a variação para o Cd foi de 9,7 %, enquanto que para o Cu e Pb foram de 30,3 % e 17,2 %, respectivamente, ou seja, em geral significativamente superiores às variações obtidas para um único eletrodepósito.

Tabela 12. Correntes de pico (nA) e coeficientes de variação nas adições padrão de Cd(II) em diferentes experimentos com diferentes eletrodepósitos de Hg.

	0,25 µg mL ⁻¹		0,5 µg mL ⁻¹		1 µg mL ⁻¹		1,5 µg mL ⁻¹		3 µg mL ⁻¹		5 µg mL ⁻¹		7 µg mL ⁻¹		10 µg mL ⁻¹		CV*
	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	Ip	CV	média
1	15,6	11,3	16,8	5,5	18,8	8,1	20,7	4,0	25,5	7,2	36,5	3,4	66,4	7,8	89,0	12,1	7,4
2	4,3	10,7	10,8	14,8	26,6	8,6	39,8	11,5	48,2	5,4	50,1	5,6	62,3	5,7	83,0	7,1	8,6
3	5,0	5,1	12,8	10,2	30,2	9,0	33,5	4,3	45,0	5,3	55,8	4,1	60,6	4,3	87,0	5,1	5,9
4	5,3	12,0	11,4	14,5	21,1	14,2	40,8	10,5	48,8	4,7	52,9	5,6	65,4	5,7	85,0	7,8	9,3
5	5,1	3,5	18,4	10,5	30,5	9,5	40,7	5,1	44,6	5,6	56,7	3,7	60,4	4,1	88,0	4,7	5,8
CV [#]	8,8		23,8		16,1		9,0		4,6		5,6		4,3		5,4		9,7

Ip^* = média da corrente de pico (nA) de três medidas consecutivas

CV (%) = (desvio padrão / Ip médio) x 100

CV* da corrente de pico de três voltamogramas sucessivos (%)

CV[#] da corrente de pico considerando a variação entre os cinco experimentos, por ponto de concentração

O mesmo procedimento de normalização aplicado a todos os outros analitos foi aplicado às curvas analíticas obtidas para o cádmio. As curvas analíticas normalizadas, tomando-se como referência a corrente em 2 µg mL⁻¹, por meio de interpolação nas curvas analíticas e levando-se em conta as suas equações de reta, são apresentadas na Figura 37.

Figura 37. Correntes de pico de oxidação do Cd(II) normalizadas por uma corrente de referência escolhida como a corrente na concentração $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ para cada curva analítica.

4.6. Experimentos de recuperação / validação

Considerando as variações obtidas para os conjuntos de experimentos de adição padrão com eletrodepósitos diferentes, que foram superiores a 10 % (até 30 % para o caso do Cu(II)), foram utilizadas curvas de adição padrão normalizadas para os experimentos de recuperação dos analitos.

Paration Metílico

A Figura 38 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para os experimentos de recuperação realizados com 3 diferentes soluções de concentração conhecida de 12, 25 e $40 \mu\text{g mL}^{-1}$ de paration metílico. Antes das determinações das soluções de teste foi preparada e medida uma solução referência de paration metílico

na concentração de $20 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo a sua corrente de pico ($I_{\text{ref}} = 102,5 \pm 5,5 \text{ nA}$) utilizada como valor de referência para a normalização das correntes de pico e posterior interpolação na curva analítica de trabalho (Figura 31). O procedimento utilizado apresentou um resultado satisfatório, com um desvio médio de 15 % na determinação das três concentrações, com um nível de recuperação adequado, como pode ser verificado na Tabela 13. Segundo esse resultado pode-se observar que a determinação em uma solução que contenha paration metílico em uma concentração desconhecida pode ser perfeitamente realizada com um bom nível de sensibilidade.

Figura 38. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o experimento de recuperação em solução aquosa de paration metílico (com adição de 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,8) em três concentrações diferentes (12 , 25 e $40 \mu\text{g mL}^{-1}$). Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV .

Tabela 13. Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 38, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 31). Corrente de referência em $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $102,5 \text{ nA}$.

Concentração [PM] adicionada / $\mu\text{g mL}^{-1}$	I_p nA	I_p^*	C_{estimada} $\mu\text{g mL}^{-1}$	Recuperação %
12	71,3	0,69	$13,6 \pm 1,8$	113
25	144,1	1,40	$27,7 \pm 2,8$	110
40	251,1	2,45	$48,4 \pm 4,8$	121

Cobre

O experimento de recuperação para a validação da metodologia de determinação de cobre foi feito utilizando-se 3 diferentes soluções contendo $0,5$, $2,5$ e $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, medindo-se a resposta inicialmente em uma solução de referência ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$) e posteriormente nas soluções de interesse. As correntes de pico foram então divididas pela corrente de pico de referência ($171,3 \pm 9,1 \text{ nA}$) e utilizada a equação $C = I_p^* / 0,521$, obtida da curva analítica de trabalho (Figura 33), para a estimativa das concentrações.

A Figura 39 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial por redissolução anódica obtidos para as três soluções de interesse e a Tabela 14 os dados das correntes de pico obtidos, bem como das concentrações estimadas pelo procedimento de normalização. O procedimento utilizado proporcionou uma precisão da medida de cerca de 13 % em média para as três, que pode ser considerada boa em virtude das dificuldades já mencionadas de repetibilidade do eletrodo, e que demonstra ser perfeitamente possível a determinação de uma concentração desconhecida de cobre com o microeletrodo de Ir com Hg depositado.

Figura 39. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de três amostras contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nas concentrações de 5, 2,5 e $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ em água + 2 mL de tampão fosfato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (Experimento de recuperação). $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV .

Tabela 14. Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 39, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 33). Corrente de referência em $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de $171,3 \text{ nA}$.

[Cu(II)] adicionada $\mu\text{g mL}^{-1}$	I_p nA	I_p^*	C_{estimada} $\mu\text{g mL}^{-1}$	Recuperação %
0,5	50,9	0,3	$0,6 \pm 0,07$	120
2,5	239,6	1,4	$2,7 \pm 0,3$	108
5	494,2	2,9	$5,5 \pm 0,5$	110

Chumbo

Da mesma forma como feito para o cobre, foram realizados experimentos de recuperação para a validação da metodologia de determinação de chumbo. Para tanto, foram preparadas e analisadas amostras com 0,5, 2,5 e 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb conforme o procedimento de normalização já descrito. As correntes de pico obtidas dos voltamogramas foram normalizadas em função da corrente de referência, em uma amostra de 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb(II), cujo valor obtido foi de $40,2 \pm 2,7$ nA. A Figura 40 apresenta os voltamogramas das três amostras fortificadas e a Tabela 15 as correntes e concentrações estimadas, a partir da curva analítica de trabalho (Figura 35).

Figura 40. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de três amostras contendo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 6,0) nas concentrações de 5, 2,5 e 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Experimento de recuperação). $E_{ac} = -1,1$ V, $t_{ac} = 300$ s. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV.

Tabela 15. Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 40, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 34).

[Pb(II)]adicionada	I_p	I_p^*	C_{estimada}	Recuperação
$\mu\text{g mL}^{-1}$	nA		$\mu\text{g mL}^{-1}$	%
0,5	4,5	0,11	$0,22 \pm 0,02$	44,0
2,5	52,7	1,31	$2,62 \pm 0,3$	105,0
5	87,9	2,19	$4,39 \pm 0,5$	87,8

Para a amostra de concentração adicionada de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ obteve-se uma recuperação muito baixa (44%). Isso ocorreu provavelmente devido aos baixos valores de corrente de pico para essa concentração. No caso das concentrações maiores os erros obtidos tanto para o paration metílico e Cu(II) como para o Pb(II) foram da mesma ordem, ou seja, em torno de 10 %. Esse resultado sugere que a metodologia de determinação proposta possui uma boa precisão, mas encontra limitações de sensibilidade quando os níveis dos analitos encontram-se muito baixos.

Cádmio

A Figura 41 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica obtidos para o Cd, para o experimento de recuperação a partir de soluções com concentrações conhecidas. Estes experimentos foram realizados com amostras padrão, nas concentrações conhecidas de 0,5; 2,5 e $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ (amostras fortificadas), para se avaliar a validade da metodologia de determinação desenvolvida. As correntes de pico obtidas foram normalizadas em função da corrente de referência, em $2 \mu\text{g mL}^{-1}$, medida antes do experimento, cujo valor é $28,2 \pm 1,6 \text{ nA}$.

A Tabela 16 apresenta os dados das correntes de pico antes e após a normalização, a concentração estimada pelo procedimento de normalização, a partir da curva analítica de trabalho (Figura 37), e as recuperações obtidas.

A recuperação média, para as três concentrações, obtida para o Cd(II) foi de 115 % e para o Cu(II) e Pb(II) foram de 113 % e 79 % respectivamente. Os resultados do teste de recuperação para os três metais usando o procedimento de normalização podem ser considerados bons, principalmente pensando-se em sua utilização em aplicações *in-situ*. A estimativa das concentrações pode ser feita com um nível bastante satisfatório de confiabilidade e de sensibilidade, mostrando o bom potencial da metodologia proposta enquanto ferramenta de determinação de paration metílico, cádmio, cobre e chumbo em solução.

Figura 41. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de três amostras contendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ em água (pH 7,1) nas concentrações de 5, 2,5 e $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Experimento de recuperação). $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV .

Tabela 18. Correntes de pico (I_p) obtidas dos voltamogramas da Fig. 41, sua normalização (I_p^*) e estimativa da concentração usando o procedimento de normalização (Figura 35).

[Cd(II)] adicionada μg	I_p	I_p^*	C_{estimada}	Recuperação
mL^{-1}	nA		$\mu\text{g mL}^{-1}$	%
0,5	6,0	0,213	$0,61 \pm 0,07$	122
2,5	30,4	1,078	$3,09 \pm 0,4$	123
5	49,7	1,762	$5,05 \pm 0,5$	101

4.7. Comparativo dos resultados de repetibilidade das curvas analíticas e de recuperação dos analitos

A Tabela 17 apresenta um resumo dos estudos realizados até o momento (condições experimentais e desempenho) com o inseticida paration metílico e os íons metálicos Cu(II), Pb(II) e Cd(II). De um modo geral, verifica-se que há uma variação de cerca de 10 % na corrente dos picos de oxidação dos metais para algumas dezenas de varreduras em um único filme de Hg eletrodepositado. Quando se avalia o efeito em distintos filmes eletrodepositados a variação na corrente de pico é maior, variando entre 10 e 30 %. Entretanto, de acordo com o procedimento de normalização adotado pode-se minimizar esse efeito, sendo possível se determinar a concentração desses metais com recuperações medidas entre 85 e 115 %.

A partir dos potenciais obtidos percebe-se que uma avaliação conjunta de Cu, Pb e Cd é passível de ser realizada sem grandes problemas em termos de sobreposição de potenciais, sendo estes experimentos apresentados mais adiante.

As correntes de pico obtidas e os limites de detecção observados sugerem uma ótima sensibilidade da metodologia observada, que apresenta variações bastante satisfatórias e uma estabilidade muito grande do filme mesmo após um número razoável de varreduras. A metodologia se mostra bastante eficiente na determinação de diversas concentrações de analitos, mas encontra alguma limitação para níveis de traço, onde a sensibilidade é prejudicada pelas variações oriundas de diferenças na nucleação do eletrodepósito do Hg.

Tabela 17. Resumo dos parâmetros na otimização da metodologia de determinação dos quatro analitos estudados. E_{ac} de -1,1V e t_{ac} de 300s para todos os metais.

Analito	E _{oxidação} ¹	v	I _p [#]	pH	CV ⁴		LD	recuperação ⁵	CV ⁶
	(V)	(mV s ⁻¹)	(nA)		%		µg L ⁻¹	%	%
					A ²	B ³			
PM [*]	-0,54	20	70,4	6,8	5	20	300	115,0	13,0
Cu(II)	-0,10	2	950,1	6,9	9,3	30,2	320	112,7	5,3
Pb(II)	-0,30	2	180,6	6,0	4,7	17,2	260	78,9	11,0
Cd(II)	-0,55	2	90,3	7,1	7,4	9,7	850	115,3	13,2

¹ obtidos das voltametrias cíclicas, [#] corrente de pico na concentração de $10 \mu g mL^{-1}$, ² média de três experimentos, ^A Mesmo eletrodepósito de Hg, ^B diferentes eletrodepósitos de Hg, ⁴ coeficiente de variação nas curvas analíticas, ⁵ média das três concentrações, ⁶ coeficiente de variação da recuperação
* Paration metílico

4.8. Experimentos com mistura de metais

Uma vez que a metodologia de determinação foi desenvolvida e seus parâmetros otimizados e testados por meio de ensaios de recuperação em 3 concentrações diferentes, realizou-se alguns testes em soluções denominadas misturas iônicas, contendo Cu(II), Pb(II) e Cd(II), na razão 1:1:1 à $5 \mu g mL^{-1}$, com a realização da etapa

de pré-accumulação (no potencial catódico de -1,1 V por 300 s) e posterior redissolução anódica. Foi utilizado o tampão fosfato como eletrólito comum a todos os analitos, com pH 6,8, de forma a manter a neutralidade do sistema. Os voltamogramas de cinco repetições sucessivas nos potenciais de +0,2 V a -0,9 V são apresentados na Figura 42. Estes testes têm por intenção simular as condições de medidas de campo é comum a presença de mais de uma substância eletroativa.

Figura 42. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica sucessivos de uma solução contendo Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na razão 1:1:1 à $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , Altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

Observam-se os potenciais característicos de oxidação do cádmio em torno de -0,6 V, do chumbo em torno de -0,4 V e do cobre em torno de -0,1 V. Entretanto, a proporção das correntes de pico esperadas para os três íons metálicos era de 1:2:20 para o Cd, Pb e Cu, respectivamente (Tabela 17), o que não foi verificado na medida simultânea (proporções obtidas de 1:0,3:0,07), o que sugere uma grande perda na sensibilidade que dificulta a medida dos três íons em uma única varredura. Esse

comportamento pode ter ocorrido devido a uma saturação da superfície do eletrodo com a varredura uma vez que a corrente de pico diminui do Cd para o Pb e para o Cu, ou seja, no sentido da varredura e também devido a possíveis complexações e reações eletrônicas entre os metais e na etapa de pré-concentração no potencial de -1,1 V.

Uma vez verificada a dificuldade da determinação simultânea dos três metais com o procedimento adotado realizou-se varreduras para cada metal individualmente, nas janelas de oxidação de cada um deles, na mesma solução de mistura iônica. A Figura 43 apresenta os voltamogramas obtidos com esse procedimento. Observa-se os picos de oxidação nos potenciais de -0,6 V, -0,47 V e 0,1 V, respectivamente para Cd, Pb e Cu, que são bem próximos aos potenciais verificados em soluções desses íons individualmente. As proporções das correntes de pico foram de 1:0,1:1,2 para o Cd, Pb e Cu, ou seja, uma proporção de corrente um pouco melhores, principalmente para o Cu, quando comparado com o procedimento de varredura simultânea.

Apesar da melhora na resposta do Cu, as relações de correntes pico são bem diferentes daquelas observadas para soluções unitárias dos íons Cd, Pb e Cu. (1:2:20) em concentrações de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Tabela 17).

Estas diferenças provavelmente devem-se prioritariamente à solubilidade dos diferentes íons em Hg, ou ainda no pH, e portanto na disponibilidade, dos íons durante a pré-deposição. Segundo os resultados pode-se inferir que a solubilidade do Cd em Hg seja maior do que a do Cu e do Pb, o que explicaria o seu maior sinal quando das medidas em conjunto. Os potenciais observados confirmam o processo de oxidação de cada um dos íons por redissolução anódica e possibilitam a determinação desses íons

livres na solução quando da coexistência em uma mesma matriz, mas com uma perda de sensibilidade em relação ao sinal individual de cada íon.

Figura 43. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica de uma solução de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) ($5 \mu\text{g mL}^{-1}$ cada íon) com varreduras individuais nas janelas de potenciais de oxidação de cada íon, $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, Altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

4.9. Experimentos com amostras de solo

4.9.1. Determinação do perfil de resposta dos analitos em solução de solo

Paration Metílico

Após definido o método de determinação do pesticida paration metílico, foram realizadas medidas iniciais em solução de solo, visando um maior conhecimento do sistema a ser estudado em termos de comportamento do analito e possíveis interferências do meio. A Figura 44 mostra uma comparação entre os voltamogramas obtidos para o metil paration em solução de solo e em água, ambos na concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. Observa-se claramente uma diminuição da corrente de pico devido à presença de solutos na solução do solo como os íons macro e micronutrientes, colóides dispersos (como da matéria orgânica dissolvida) ou pequenas partículas coloidais de argilas. A presença desses solutos na solução pode dificultar a transferência eletrônica durante a reação de redução e mesmo se adsorverem na superfície do eletrodo, afetando a quantidade de espécies disponíveis na superfície do eletrodo para sofrer o processo redox, além de poderem reagir com o próprio analito de estudo, indisponibilizando-o. Outro aspecto é a diferença de pH entre as duas soluções, que pode contribuir para a diminuição da corrente de pico. Essa diminuição da corrente de pico observada foi similar àquela observada por Castanho et al., (2003), utilizando voltametria de pulso diferencial e onda quadrada com eletrodo de gota suspensa de mercúrio. Um dos principais agentes de indisponibilização de analitos são os ácidos húmicos, presentes em solo.

Figura 44. Voltamogramas de pulso diferencial para o paration metílico ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) em tampão fosfato e solução de solo. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV .

Para se avaliar melhor o efeito de perda de sensibilidade em amostra de solo, foram realizados dois experimentos de adição de padrão do paration metílico em solução de solo, cada um com uma nova superfície de eletrodepósito de mercúrio. Os voltamogramas de pulso diferencial e as correntes de pico obtidos são apresentados na Figura 45.

Figura 45. Voltamogramas de pulso diferencial dos dois experimentos de adição padrão de paration metílico em solo (a, b), correntes de pico obtidas (c) e comparação com a curva analítica em tampão fosfato. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1} , altura de pulso: 50 mV .

A Figura 45d mostra a comparação entre as curvas analíticas obtidas para o paration metílico em tampão fosfato (pH 6,8) e solução de solo (pH 5). Como pode ser observado, há uma menor sensibilidade da resposta em solo comparada à resposta

obtida em tampão fosfato, devido à presença de interferentes na matriz analítica solo. Os limites de detecção determinados pela expressão $LD = 3\sigma / tga$ foram de 0,03 e 0,23 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o tampão fosfato e a solução de solo, respectivamente.

Cobre

Foram obtidas inicialmente as curvas analíticas em solução de solo para o Cu(II) a partir de uma série de três experimentos, nas mesmas condições e com os mesmos parâmetros que foram otimizados no desenvolvimento da metodologia de determinação em tampão fosfato (Figura 46). Cada experimento foi realizado com um novo eletrodeposição.

Figura 46. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos por redissolução anódica, com adição padrão de Cu(II) em solução de solo pH 7,1 e curvas analíticas para os três experimentos e média. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV .

A Figura 47 apresenta uma comparação entre as curvas analíticas obtidas em tampão fosfato e solução do solo. Observa-se uma diminuição das correntes, bem como o ajuste de uma única região de linearidade, para a faixa de concentrações utilizadas nas amostras de solução de solo. Isto significa que não é observado nenhum processo de saturação do filme de Hg durante os experimentos em solução de solo, provavelmente devido a menor quantidade de espécies na camada de difusão próxima à superfície eletrodica (filme de Hg), que não chega a se tornar excessiva e saturar o filme de Hg.

Figura 47. Comparação das curvas analíticas obtidas em tampão fosfato e na solo de solo, para a determinação do cobre.

Chumbo

Da mesma forma como feito para o cobre, foram conduzidos três experimentos com adição padrão de Pb(II) na solução do solo, cujos resultados são apresentados na Figura 48.

Para o caso do chumbo verificou-se que há uma deformação dos voltamogramas, que não foi observada para o cobre e também uma grande variabilidade na resposta da corrente de pico em função da concentração entre os três experimentos com distintos eletrodepósitos de Hg. Houve também uma saturação do sinal com a definição de duas regiões lineares assim como observado anteriormente.

A Figura 49 apresenta uma comparação entre o resultado obtido para o chumbo em solução do solo e água.

Figura 48. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos por redissolução anódica com adição padrão de Pb(II) em solução de solo pH 7,7 e curvas analíticas para os três experimentos e média. $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV .

Em termos de sensibilidade, não houve mudanças significativas nos resultados obtidos para a determinação de chumbo em solução de solo, mostrando uma baixa interferência do sistema solo com o íon Pb(II), considerando-se as correntes de pico obtidas. Entretanto, é clara a existência de alguma interação entre o chumbo e

constituintes da solução de solo, verificada pela deformação observada nos voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica. Essa deformação (alargamento do pico) demonstra que mais de um processo está ocorrendo na superfície do eletrodo, muito provavelmente, dada a hidro-complexação do chumbo ou ainda a formação de hidróxidos de chumbo (reações relativamente favorecidas pelo pH 7,7 da solução de solo), que possuem potenciais de oxidação próximos ao potencial de oxidação do Pb(II).

Figura 49. Comparação das curvas analíticas do chumbo obtidas em água e em solo, para a determinação do chumbo.

Cádmio

As curvas analíticas do Cd(II) em solução de solo foram obtidas em duas séries de experimentos. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 50a,b. De forma semelhante ao observado nos voltamogramas obtidos para as determinações de

cádmio em água, pode ser observado que há um aumento na intensidade de um “ombro” que ocorre em um potencial menos negativo relativamente ao pico de oxidação do cádmio. A curva analítica obtida desta série de experimentos foi comparada com a obtida anteriormente em água, como apresentada na Figura 50d.

Nota-se, a partir desta comparação, que assim como o observado para os resultados em água, há a ocorrência de duas regiões lineares na curva analítica. Em termos de sensibilidade, houve um decréscimo nas correntes de pico das amostras com solução de solo.

Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos por redissolução anódica, com adição padrão de Cd(II) em solução de solo pH 7,3 (a,b) e curvas analíticas para os dois experimentos e média (b) e comparação com a curva analítica obtida em solução aquosa. $E_{ac} = -1,1$ V, $t_{ac} = 300$ s, $v = 2$ mV s $^{-1}$, altura de pulso de 50 mV.

A partir destes obtidos em solução de solo para os 4 analitos concluí-se que a metodologia proposta pode ser utilizada de forma bastante satisfatória em amostras reais com grande quantidade de interferentes como é o caso do solo. Os resultados mostram um bom comportamento do microeletrodo de irídio e um baixo nível de interferência para medidas analíticas em sistemas mais complexos.

4.10. Isotermas de Adsorção

Foram realizados experimentos para os quatro analitos (paration metílico, cobre, chumbo e cádmio) em duplicata para a obtenção de isotermas de adsorção dos analitos no solo, como forma de uma utilização prática das metodologias eletroanalíticas estabelecidas para a medida do paration metílico e dos íons metálicos Cu(II), Pb(II) e Cd(II) e inferências sobre seu comportamento em solo.

O processo de adsorção, especificamente em solo, compreende a interação entre um íon ou substância e a superfície dos seus constituintes. Os elementos essenciais às plantas, assim como outros elementos presentes no solo, têm sua solubilidade e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade controlada por um conjunto de reações químicas. Dentre esse conjunto de reações, a adsorção constitui um importante mecanismo controlador da atividade dos elementos não apenas na solução do solo, mas também em corpos de águas naturais (McBride et al., 1997).

As reações de adsorção podem ser descritas por curvas resultantes do ajuste de determinados modelos matemáticos, que podem fornecer informações importantes sobre os possíveis mecanismos de adsorção do soluto com o substrato. Essas curvas, conhecidas como isotermas de adsorção, descrevem a relação entre a massa da substância adsorvida (adsorvato) pelo sólido (adsorvente) e a concentração da substância na solução (ou atividade) em equilíbrio. Um dos principais modelos utilizados para descrever o comportamento da adsorção de elementos é a equação de Freundlich:

$$A = K_F C_{eq}^n \quad [13]$$

onde $A = X / M$, sendo que X (μg) é a massa da substância ou elemento adsorvido e M (g) é a massa da fase sólida adsorvente, C_{eq} ($\mu\text{g mL}^{-1}$) é a concentração em equilíbrio do adsorvato em solução e K_F (coeficiente de Freundlich) e n são parâmetros de ajuste que auxiliam na avaliação do comportamento adsorptivo do analito em estudo (Bowman et al., 1981).

Inicialmente, a equação de Freundlich foi utilizada para descrever a adsorção da fase gasosa por superfícies sólidas. Sua maior desvantagem é não prever a adsorção máxima e, em alguns casos, podem-se obter várias inclinações da curva, que sugerem diferentes sítios de ligação (Sparks, 1995). A forma linear da Equação de Freundlich, obtida pela aplicação do logaritmo em todos os seus termos é:

$$\log A = \log K_F + n \log C_{eq} \quad [14]$$

sendo que $\log A = y$; $\log K_F = a$; $n = b$ e $\log C_{eq} = x$, para a forma linear $y = a + bx$.

Um caso especial da isoterma de Freundlich ocorre quando se obtém o parâmetro $n \approx 1$, isto é, quando temos uma partição linear do analito entre solo e solução. Para este caso, pode ser obtido o coeficiente de partição (K_d), como coeficiente angular da reta X/M vs. C_{eq} . Este coeficiente de partição, assim como K_F , é um coeficiente que revela o grau de adsorção de um determinado soluto.

A utilização destes coeficientes permite identificar a capacidade de um solo em reter determinado soluto, possibilitando a estimativa da extensão de seu movimento na fase líquida. Tanto K_F quanto K_d podem ser entendidos como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida de um solo. Assim, quanto maior a capacidade adsorptiva, maior será este coeficiente.

Outro modelo comumente usado para descrever a adsorção de metais é a equação de Langmuir. Quando aplicada a minerais, sedimentos e solos, ela é usada na forma:

$$X = \frac{KBC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad [15]$$

onde K é o parâmetro ligado à afinidade do adsorvente pelo adsorvato e B é a adsorção máxima. Na forma linear, a equação de Langmuir pode ser descrita como:

$$\frac{C_{eq}}{X} = \frac{1}{KB} + \frac{1}{B}(C_{eq}) \quad [16]$$

sendo que $C_{eq}/X = y$; $1/KB = a$; $1/B = b$; $C_{eq} = x$, para a forma linear $y = a + bx$.

Assim como o modelo de Freundlich, a equação de Langmuir descreve melhor a adsorção na superfície dos colóides em baixas concentrações do elemento. Uma de suas vantagens é estimar a adsorção máxima do elemento, sendo esta uma característica de determinação de escolha de ajuste para as isotermas obtidas.

Paration Metílico

A Figura 51 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial e a curva analítica obtidos para o inseticida paration metílico, na faixa de concentrações de 0,1 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Observa-se uma boa linearidade na curva analítica e um perfil voltamétrico bem definido para a determinação do inseticida paration metílico em toda a faixa estudada.

Figura 51. Voltamogramas de pulso diferencial (a) e curva analítica em duplicata (b) obtidos para o paration metílico na solução de branco (CaCl_2 pH 6,5) com microeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e altura de pulso de 50 mV.

A Figura 52 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para as 10 amostras de solo com paration metílico, para obtenção da isoterma, em concentrações crescentes de 0,1 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e a Tabela 18 apresenta os valores das correntes de pico e as concentrações de equilíbrio calculadas com a curva analítica apresentada na Figura 51b. Segundo os resultados obtidos (Tabela 18), verifica-se que não há um máximo de adsorção para o paration metílico na amostra de solo estudada. Portanto, os

dados de X/M vs. C_{eq} são apresentados na escala log-log para a obtenção da isoterma de Freundlich, que se mostrou adequada para o conjunto de dados obtidos (Figura 52b).

Figura 52. Voltamogramas de pulso diferencial das amostras de solo com paration metílico, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).

Tabela 18. Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do paration metílico em solo (Figura 52), com concentração inicial variando de 0,1 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

$C_{\text{inicial}} (\mu\text{g mL}^{-1})$	$I_p (\mu\text{A})$	$C_{\text{eq}} (\mu\text{g mL}^{-1})$	$X/M (\mu\text{g g}^{-1})$
0,1	ND	-	-
0,25	ND	-	-
0,5	ND	-	-
1	0,002	0,75	6,922
2,5	0,003	2,16	5,741
5	0,005	3,77	12,559
7,5	0,009	6,65	13,281
10	0,010	6,95	32,691
15	0,013	8,98	56,857
20	0,018	12,86	66,655

I_p : corrente de pico dos voltamogramas, C_{eq} : concentração de equilíbrio, X/M : quantidade de pesticida adsorvido por massa de solo. ND: Não detectado.

Cobre

A Figura 53 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica e a curva analítica obtida com a amostra de branco (solução de solo pH 6,0) para o cobre, no intervalo de concentração entre 0,1 e 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Assim como observado nos testes realizados em etapas anteriores do projeto, pode ser observada uma quebra na linearidade da curva analítica (Figura 53b) para concentrações mais altas. Esta não linearidade pode ser devido a uma saturação do filme de Hg por íons cobre em altas concentrações, que gera essa relação entre as correntes de pico obtidas para valores de concentração acima de 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A equação matemática que melhor

se ajustou aos dados da adição padrão foi uma equação de potência, conforme apresentado na Figura 53b. Essa equação foi utilizada para o cálculo das concentrações das amostras no experimento de adsorção.

Figura 53. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) e curva analítica (b) obtidos para o cobre na solução de branco (solução de solo pH 6,0) com microeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$. Voltamogramas obtidos em duplicata para cada ponto de concentração.

A Figura 54 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica obtidos para as 10 amostras de cobre para obtenção da isoterma (a), analisadas na mesma faixa de concentração utilizada para a curva analítica e a curva de X/M vs. C_{eq} na escala log-log (b), para a obtenção da isoterma de adsorção. A Tabela 19 apresenta os valores das correntes de pico e as concentrações de equilíbrio calculadas pela curva analítica da Figura 53b. Da mesma forma como observado para o paration metílico, verifica-se que não há um máximo de adsorção para o cobre na amostra de solo estudada, sendo a curva X/M vs. C_{eq} então ajustada segundo a isoterma de Freundlich, assim como feito para o paration metílico.

Figura 54. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica das amostras de solo com cobre, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).

Tabela 19. Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do Cu(II) no solo (Figura 54), com concentração inicial variando de 0,1 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (10 amostras).

$C_{\text{inicial}} (\mu\text{g mL}^{-1})$	$I_p (\mu\text{A})$	$C_{\text{eq}} (\mu\text{g mL}^{-1})$	$X/M (\mu\text{g g}^{-1})$
0,1	0,001	0,012	1,98
0,25	0,002	0,032	2,18
0,5	0,010	0,208	2,92
1	0,020	0,464	5,35
2,5	0,045	1,186	13,14
5	0,060	1,654	33,45
7,5	0,08	2,307	51,93
10	0,11	3,334	66,66
15	0,14	4,406	105,94
20	0,211	7,080	129,20

I_p : corrente de pico dos voltamogramas, C_{eq} : concentração de equilíbrio, X/M : quantidade de Cu(II) adsorvido por massa de solo.

Chumbo

Da mesma forma como feito para o cobre, foram obtidos os voltamogramas de pulso diferencial para o chumbo com redissolução anódica e a curva analítica foi obtida com a amostra de branco (solução de solo pH 7,0), no intervalo de concentração entre 0,1 e 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A Figura 55 apresenta os voltamogramas (a) e a curva analítica obtida (b). Verifica-se uma boa linearidade da curva analítica, mesmo em concentrações mais altas do analito, e também um perfil voltamétrico bem definido para a determinação de Pb(II).

Figura 55. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) e curva analítica (b) obtidos para o chumbo na solução de branco (Água pH 7) com microeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV, $E_{\text{ac}} = -1,1 \text{ V}$, $t_{\text{ac}} = 300 \text{ s}$. Voltamogramas obtidos em duplicata para cada ponto de concentração.

A Figura 56 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) obtidos para 10 amostras de chumbo e a curva de X/M vs. C_{eq} obtida, na escala log-log (b). A Tabela 20 apresenta os valores das correntes de pico e as

concentrações de equilíbrio calculadas com a curva analítica apresentada na Figura 56b. Uma vez que não se verificou um máximo de adsorção para o chumbo na amostra de solo estudada, a curva X/M vs. C_{eq} foi ajustada segundo a isoterma de Freundlich, que é o ajuste mais indicado para o perfil de curva obtido.

Figura 56. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica das amostras de solo com chumbo, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).

Tabela 20. Dados obtidos do experimento para a determinação das isothermas de adsorção do Pb(II) no solo (Figura 56), com concentração inicial variando de 0,1 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (10 amostras).

C_{inicial} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	I_p (μA)	C_{eq} ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	X/M ($\mu\text{g g}^{-1}$)
0,1	ND	-	-
0,25	ND	-	-
0,5	0,001	0,328	2,72
1	0,002	0,765	6,35
2,5	0,003	1,552	9,47
5	0,005	2,283	27,17
7,5	0,006	2,739	47,60
10	0,008	3,652	63,47
15	0,010	4,566	104,34
20	0,012	5,479	145,21

I_p : corrente de pico dos voltamogramas, C_{eq} : concentração de equilíbrio, X/M : quantidade de Pb(II) adsorvido por massa de solo. ND: Não detectado.

Cádmio

A Figura 57 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica e a curva analítica obtida com a amostra de branco (solução de solo pH 5,8) para o cádmio, no intervalo de concentração entre 0,1 e 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Assim como observado para o cobre, e também nos testes realizados para o cádmio em etapas anteriores do projeto, pode ser observada uma quebra na linearidade da curva analítica (Figura 57b) para concentrações a partir de aproximadamente 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Assim como para o cobre, esta quebra pode ser devido a uma saturação do filme de Hg por íons cádmio em concentrações mais altas, o que gera essa perda na linearidade. O ajuste

da curva também foi feito utilizando-se uma função de potência, como para o caso do cobre.

Figura 57. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica (a) e curva analítica (b) obtidos para o cádmio na solução de branco (Água pH 5,8) com microeletrodo de Ir-Hg. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV , $E_{\text{ac}} = -1,1 \text{ V}$, $t_{\text{ac}} = 300 \text{ s}$. Voltamogramas obtidos em duplicata para cada ponto de concentração.

A Figura 58 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica obtidos para 10 amostras de cádmio (a) e a curva de X/M vs. C_{eq} obtida, na escala log-log (b). A Tabela 21 apresenta os valores das correntes de pico e as concentrações de equilíbrio calculadas com a curva analítica apresentada na Figura 59b. Para o caso do cádmio a isoterma de adsorção também foi ajustada por Freundlich, por não apresentar um máximo de adsorção.

Figura 58. Voltamogramas de pulso diferencial com redissolução anódica das amostras de solo com cádmio, após o equilíbrio (a) e a respectiva isoterma de Freundlich (b).

Tabela 21. Dados obtidos do experimento para a determinação das isotermas de adsorção do Cd(II) no solo (Figura 58), com concentração inicial variando de 0,1 a 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

$C_{\text{inicial}} (\mu\text{g mL}^{-1})$	$I_p (\mu\text{A})$	$C_{\text{eq}} (\mu\text{g mL}^{-1})$	$X/M (\mu\text{g g}^{-1})$
0,1	0,001	0,018	2,93
0,25	0,002	0,024	3,87
0,5	0,003	0,051	4,48
1	0,005	0,093	9,06
2,5	0,014	0,307	21,92
5	0,035	0,887	41,13
7,5	0,054	1,464	60,35
10	0,075	2,141	78,59
15	0,108	3,264	117,36
20	0,141	4,442	155,57

I_p : corrente de pico dos voltamogramas, C_{eq} : concentração de equilíbrio, X/M : quantidade de Cd(II) adsorvido por massa de solo.

A Tabela 22 apresenta os coeficientes de Freundlich (K_F) e o coeficiente n obtidos para cada analito a partir das isotermas de adsorção, bem como o coeficiente de partição (K_d), quando possível ($n \approx 1$).

Tabela 22. Valores dos coeficientes de adsorção de Freundlich e de partição obtidos para o paration metílico, Cu, Pb e Cd.

Analito	$K_F (\mu\text{g g}^{-1} \text{ solo})$	n	$K_d (\mu\text{g g}^{-1} \text{ solo})$
Paration metílico	7,3	0,71	-
Cu(II)	21,8	0,72	-
Pb(II)	28,1	0,99	11,0
Cd(II)	47,8	0,75	-

Observa-se que os metais apresentaram uma adsorção bem maior do que o pesticida em solo, o que já era esperado uma vez que os íons metálicos são bem mais reativos em solo do que moléculas orgânicas mais complexas (Meurer, 2006). Este valor de K_F obtido para o pesticida revela uma adsorção média-baixa em solo e está de acordo com outros resultados obtidos na literatura (Castanho et al., 2003), considerando-se o tipo de solo estudado (Latossolo Vermelho-Amarelo). Além disso, os resultados para o pesticida mostraram uma isoterma com uma dispersão bastante grande de pontos, sendo necessário um refino deste experimento para o paration metílico.

Os resultados obtidos para os metais revelam um comportamento semelhante ao obtido em outras etapas do projeto, sendo que a foi observada uma grande adsorção do Cd no solo, seguido do Pb e Cu, que apresentaram adsorções semelhantes.

Os valores de K_F obtidos revelam um padrão adsortivo bastante forte para os metais estudados, o que já era esperado. Tanto o Cu(II), quanto o Pb(II) e o Cd(II) são elementos altamente reativos em solo, e com baixa mobilidade no mesmo, sendo adsorvidos por óxidos metálicos, pela formação de hidróxidos (por meio da formação de ligações covalentes com OH e/ou O), na superfície da fração coloidal do solo, ou ainda pela imobilização por moléculas orgânicas, na forma de quelatos (Meurer, 2006).

Para o cobre, quando este se encontra em baixas concentrações, pode atuar como micronutriente para plantas, sendo este também um fator de indisponibilização do íon Cu(II) em solo. O chumbo, na forma de Pb(II), pode ainda ser adsorvido pela formação de carbonatos e sulfetos insolúveis (Meurer, 2006). Além disso, verifica-se que para o Pb há uma partição linear entre solução e solo, sendo o K_F dado como um coeficiente de partição. Este resultado sugere que o Pb é adsorvido de maneira

diretamente proporcional ao aumento da quantidade de espécie disponível, na faixa de concentrações utilizadas.

4.11. Experimentos *in-situ*: construção da cela eletroquímica porosa

A fim de realizar as medidas *in-situ*, foi construído um protótipo de cela eletroquímica porosa composta de uma cápsula cerâmica à base de carbetto de silício, aonde são inseridos os eletrodos de referência (calomelano saturado), contra-eletródo (fio de platina), eletródo de trabalho (microeletródo de Ir-Hg) e tubo para aplicação de vácuo (Figura 59). O uso de uma cápsula porosa é necessário a fim de evitar qualquer contato entre o filme de Hg eletrodepositado e o solo, tanto por questões ambientais, como para manter a integridade do eletrodepósito. Apesar da medida ser realizada *in-situ* e com capacidade para medidas de campo em tempo real, a matriz analítica avaliada de fato é a solução de solo, extraída para a parte interna da cápsula cerâmica porosa.

Figura 59. Dispositivo para medidas *in-situ*: cápsula porosa para extração da solução do solo e acondicionamento dos eletrodos de trabalho, referência, contra eletrodo e tubo para a aplicação de vácuo.

Para as análises, esta cápsula porosa é colocada em contato com a solução de análise, ou solo, e é submetida a vácuo, de forma a permitir a entrada apenas de solução, possibilitando assim as medidas voltamétricas.

Para testar a aplicabilidade da cela eletroquímica porosa confeccionada foram realizadas medidas com soluções de cádmio, chumbo, cobre e o inseticida paration metílico (todos em $50 \mu\text{g mL}^{-1}$), em água utilizando o potenciostato portátil Palm-Sens[®] acoplado a um computador de mão. Esse sistema portátil é o sistema aplicado nos experimentos na em solo, sistemas naturais e futuras medidas de campo. É um sistema bastante prático, funcional e com uma portabilidade muito interessante para transporte.

A Figura 60 apresenta o sistema de medidas e os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para uma solução $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd(II), com a cápsula porosa imersa em água e com a realização do vácuo no tubo de plástico para a extração da solução. Observa-se que o perfil voltamétrico do Cd obtido com o Palm-Sens[®] é semelhante ao

obtido para o Autolab® com amostras fortificadas. O potencial de oxidação do Cd manteve-se praticamente o mesmo, sendo que há mudança apenas na corrente do pico. Observa-se também uma boa repetibilidade do sinal com um desvio padrão de 2 %).

Figura 60. Conjunto Palm-Sens®, Palmtop, dispositivo com cápsula porosa e o conjunto de três eletrodos (a) e os voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solução aquosa de Cd(II) 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (b). $v = 2 \text{ mV s}^{-1}$, altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

A Figura 61 apresenta as medidas em água, com o conjunto apresentado na Figura 60a, para o chumbo (a), o cobre (b) e o inseticida paration metílico (c). Verifica-se que, da mesma forma como ocorrido para o Cd, os potenciais de oxidação do Cu e de redução do paration metílico permanecem inalterados em relação aos resultados obtidos com o potenciostato da Autolab® e a cela convencional de vidro (-0,1 V e -0,54 V para Cu e paration metílico, respectivamente). No caso do chumbo, houve um deslocamento de cerca de 0,15 V no potencial de oxidação, em relação aos resultados obtidos com o potenciostato da Autolab® em amostras fortificadas e em cela

eletroquímica convencional. Esse deslocamento no potencial pode ser devido a alguma contaminação na cápsula porosa ou ainda devido à existência de bolhas na região próxima ao eletrodo de referência, formadas quando da extração de solução pela aplicação de vácuo.

Em relação aos perfis voltamétricos, a resposta do chumbo, cobre e paration metílico se mostraram semelhantes aos obtidos com o potenciostato da Autolab[®] em amostras fortificadas, inclusive com a ocorrência (já observada anteriormente) de um “ombro” nos voltamogramas do chumbo, devido à re-oxidação do chumbo não dissolvido na superfície do filme de mercúrio, devido a sua alta concentração em solução.

De forma geral, pode ser observada uma sensível melhora em termos de repetibilidade (desvios entre 2 e 5 %) para as medidas com o Palm-Sens[®], em relação à resposta obtida com o potenciostato da Autolab[®] (desvios entre 5 e 10 %). Essa melhora na repetibilidade se deve principalmente ao fato do potenciostato portátil funcionar à base de uma bateria e não estar sujeito às variações de corrente, provenientes da rede elétrica.

As variações de corrente de pico observadas já eram esperadas e são muito provavelmente decorrentes das diversas interações possíveis entre substâncias presentes no meio utilizado como amostra. Apesar disso, a metodologia utilizada em conjunto com o potenciostato portátil se apresenta com uma boa sensibilidade e ótima repetibilidade.

Figura 61. Voltamogramas de pulso diferencial de soluções $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Pb (a), Cu (b) e do inseticida paration metílico (c) obtidos em água com o conjunto Palm-Sens®, Palmtop, dispositivo com cápsula porosa e o conjunto de três eletrodos. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} para o Pb e o Cu e de 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (apenas para o Pb e o Cu).

Tabela 23. Médias das correntes de pico (três medidas), desvios padrão (DP) e coeficientes de variação (CV) dos voltamogramas do Cd, Pb, Cu e paration metílico utilizando o potenciostato portátil Palm-Sens® e o dispositivo com cápsula porosa com os três eletrodos em solução aquosa desses analitos.

Analito	I_p (nA)	DP (nA)	CV (%)
Cd(II)	291,3	5,7	2,0
Pb(II)	141,8	2,6	1,8
Cu(II)	65,5	1,4	2,1
Paration metílico	82,7	4,5	5,4

Foi caracterizada também a resposta do Cd, Cu e Pb, de forma simultânea, em uma solução contendo os três metais na razão 1:1:1 em concentração ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$), usando o sistema de medidas *in-situ* com a câmara porosa e o potenciostato portátil Palm-sens®.

A Figura 62a apresenta os voltamogramas consecutivos obtidos para os três metais em conjunto com o Palm-sens®. Observam-se os picos do Pb e Cd de forma muito similar ao obtido com o Autolab (Figura 62b) e com cela de vidro convencional (amostras fortificadas). No caso do Palm-sens®, a varredura foi realizada até potenciais mais anódicos, aparecendo um pico em aproximadamente 0 V devido à dissolução do mercúrio.

Os potenciais de oxidação sofreram um deslocamento no sentido catódico, mas que não descaracteriza a resposta dos metais. Assim como nos testes anteriores, uma maior repetibilidade entre os voltamogramas pode ser observada para os resultados obtidos com o Palm-Sens®. Segundo este resultado obtido, pode-se sugerir que a concentração destes três íons em uma única solução pode ser medida de forma simultânea com a metodologia e equipamentos propostos.

Figura 62. Voltamogramas de pulso diferencial sucessivos de uma solução contendo Cu(II), Pb(II) e Cd(II) na razão 1:1:1 à $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ utilizando o conjunto Palm-Sens®, Palmtop, dispositivo com cápsula porosa e o conjunto de três eletrodos (a) e o potenciostato da Autolab® com os três eletrodos em cela convencional de vidro (b). Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , Altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

Com o intuito de aprimorar ainda mais o sistema de determinação proposto, foi construído um segundo protótipo de cela eletroquímica com cápsula porosa. Este novo protótipo foi construído levando-se em conta as dificuldades de manuseio e operação encontradas com o primeiro protótipo.

No primeiro protótipo, a própria cela eletroquímica era constituída de material cerâmico poroso (carbeto de silício) e os eletrodos eram inseridos por meio de orifícios existentes na própria base de acrílico da cela. Isso acarretou uma série de problemas dado o pequeno volume de solução da cela, a inclinação horizontal dos eletrodos quando da realização das medidas e também a pouca visibilidade da solução do solo dentro da cela. Neste novo protótipo, foram construídas separadamente a cela eletroquímica e a cápsula porosa cerâmica a base de carbeto de silício para extração

de solução e contato com o solo. As duas partes são unidas por uma junção em rosca altamente vedada e que pode ser desmontada para limpeza e substituição de peças.

No novo protótipo, a cela eletroquímica em acrílico possui um volume interno de aproximadamente 50 mL, entradas metálicas em rosca para a conexão dos eletrodos e também uma saída vedada para descarte de solução e lavagem da cela para medidas consecutivas.

As vantagens deste novo protótipo são a capacidade de visualização da solução de análise extraída dentro da cela eletroquímica, o posicionamento vertical dos eletrodos, o que facilita o seu manuseio e uso, e a separação do sistema extrator (poroso) do sistema eletroquímico, sendo que apenas a cápsula porosa cerâmica se mantém em contato com a amostra de solo.

Aplicações iniciais de vácuo mostraram que a extração da solução de solo para medidas pode ser feita de forma bastante satisfatória e rápida, sendo que em cerca de 7 minutos após a aplicação de vácuo a cela eletroquímica já se encontrava com solução suficiente para a realização de medidas. As Figuras 63 e 64 apresentam o novo protótipo desenvolvido.

Figura 63. Novo protótipo de cela eletroquímica com cápsula porosa cerâmica (a) aplicado em solo (b) e em funcionamento com solução já extraída para o interior da cela (c).

Figura 64. Foto do novo protótipo de cela eletroquímica com cápsula porosa cerâmica com os três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo) inseridos e o tubo para aplicação de vácuo.

4.12. Experimentos *in-situ*: dinâmica da percolação dos solutos

Para demonstrar a viabilidade de aplicação da metodologia de determinação e do sistema de análise proposto para medidas *in-situ*, foi realizada uma avaliação do comportamento do inseticida paration metílico e dos íons cobre, cádmio e chumbo em solo em com o primeiro protótipo da cela eletroquímica com câmara porosa em uma caixa de acrílico de aproximadamente 8 litros (20 x 20 x 20 cm) preenchida com 400 g de solo peneirado em peneira de 5 mm e seco ao ar, onde foi aplicada uma solução (500 mL) de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada analito aplicado após a saturação do solo com água. O movimento do pulso de paration metílico, Cu, Cd e Pb foi monitorado durante o período de 60 min., em tempos de amostragem de 0 (imediatamente após a aplicação do analito) e a 15, 30 e 60 minutos, para avaliar o seu movimento no solo. A Figura 65

apresenta uma imagem do experimento com o conjunto Palm-sens[®], Palmtop e o dispositivo de cápsula porosa com os três eletrodos instalados na caixa de acrílico com solo.

Figura 65. Montagem experimental de uma caixa de acrílico com solo e a cápsula porosa com o conjunto de três eletrodos para medida de metais *in-situ* com o Palm-sens[®].

A Figura 66a apresenta os voltamogramas obtidos e em (b) observa-se o decaimento da corrente de pico em função do tempo, para o paration metílico. Verifica-se o pico característico da redução do paration metílico e a dinâmica do pesticida em solo com uma redução de cerca de 70 % na corrente de pico 60 minutos após a aplicação. A diminuição na concentração do paration metílico em solo deve-se à sua adsorção nos minerais de argila e na matéria orgânica do solo, bem como a sua diluição por todo o volume do solo e transporte ao longo da coluna, uma vez que após a aplicação do pesticida (500 mL) com o solo previamente saturado (com água), há perda de água pela base da caixa, na bandeja, conforme mostrado na Figura 65.

Verifica-se pelos voltamogramas obtidos que há um alargamento do pico de redução do paration metílico em comparação com os voltamogramas obtidos nas

etapas anteriores do estudo. Esse alargamento se deve provavelmente à presença dos interferentes (colóides do solo presentes na solução extraída).

Figura 66. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solo após a adição de solução aquosa de paration metílico 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (a), curva de decaimento de corrente para quatro tempos diferentes, após a adição (b) e curva analítica obtida em solo com o uso do potenciostato Autolab® (c).

Para a avaliação da adsorção dos metais em solo foi utilizado o mesmo procedimento do paration metílico. A Figura 67 apresenta os voltamogramas obtidos em diferentes tempos após a aplicação de 500 mL de uma solução de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ (0, 15, 30 e 60 min.) para o Cd(a), o Pb(b) e o Cu(c), e na Figura 67d é apresentada uma comparação das curvas de decaimento da corrente em função do tempo para os três metais.

Nas Figuras 67 (a, b, c) podem ser observados os picos característicos de oxidação, referentes aos três metais estudados, os quais foram bem semelhantes aos obtidos previamente em cela convencional de vidro com o uso do potenciostato Autolab® com amostra de solução de solo. Verifica-se também que os potenciais de oxidação sofreram uma leve alteração na presença de solo, com exceção para o Cu, sendo os potenciais observados de aproximadamente -0,6 V para o Cd, -0,4 V para o Pb (contra -0,55 V e -0,3 V, obtidos anteriormente, respectivamente) e -0,1 V para o Cu. A Figura 67d mostra que, para todos os metais, há uma diminuição da corrente de pico com o tempo após a aplicação do pulso do analito. Essa diminuição é decorrente da adsorção, diluição, transporte e lixiviação na coluna de solo. Pode ser observado nas Figuras 66b e 67d que esse decaimento de corrente, tanto para o paration metílico quanto para os metais, ocorre em duas fases distintas, sendo essa queda mais pronunciada nos primeiros instantes após a aplicação. Verifica-se também que no caso do Cu e Pb a corrente ficou próxima a zero após 60 minutos indicando uma maior lixiviação e/ou adsorção no material do solo.

Realizou-se também um experimento com aplicação simultânea de Cd, Pb e Cu ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$ cada metal, com 500 mL de volume total de solução) com coletas em 0 (imediatamente após a aplicação), 15, 30 e 60 minutos e determinação simultânea dos

três metais no conjunto cela/extrator. Os resultados são apresentados na Figura 68, onde observam-se os picos de oxidação dos três metais com boa separação entre eles. Nota-se que há alargamentos dos picos de oxidação em comparação aos picos obtidos individualmente, sendo esses alargamentos devidos a possíveis interações entre os metais adicionados e dos metais com substâncias originalmente presentes no solo, uma vez que o alargamento pode indicar a ocorrência de mais de um processo ocorrendo na superfície do microeletrodo.

Aparentemente, há uma boa correlação entre as relações de intensidades das correntes de pico obtidas no experimento com os três metais adicionados e medidos simultaneamente, com experimentos realizados com os metais individualmente.

Figura 67. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o conjunto cela/extrator de cápsula porosa em solo após a adição de solução aquosa ($50\ \mu g\ mL^{-1}$) de Cd (a), Pb (b) e Cu (c) e curvas de decaimento da corrente com o tempo (d). Veloc. de varredura de $2\ mV\ s^{-1}$, altura de pulso de $50\ mV$, $E_{ac} = -1,1\ V$, $t_{ac} = 300\ s$.

A Tabela 24 apresenta uma comparação entre as correntes de pico obtidas para $t = 0$ e final $t = 60$ minutos para os três metais nos experimentos com os metais individualmente e em conjunto. Observa-se que para $t = 0$ as correntes de pico obtidas individualmente e em solução de mistura iônica para os três metais foram muito similares, com variações entre 2 e 6,5 %. Essa variação é bastante satisfatória, ainda mais levando-se em conta que os experimentos foram realizados com diferentes eletrodepósitos de Hg. Entretanto, na quarta varredura ($t = 60\ min.$) os valores observados na varredura simultânea e individual dos metais apresentaram diferenças muito grandes nas respostas, provavelmente devido ao efeito de saturação da superfície na varredura simultânea.

Figura 68. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em solo após a adição de solução aquosa de Cd, Pb e Cu na razão 1:1:1 em concentração de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. Velocidade de varredura de 2 mV s^{-1} , altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$, $t_{ac} = 300 \text{ s}$.

Pode-se verificar que as correntes de pico em $t = 0$ apresentaram valores maiores quando da varredura individual de cada metal, havendo uma tendência de diminuição na resposta dos metais quando da sua determinação simultânea, assim como observado na comparação das varreduras individuais e conjuntas para os metais em solução de solo obtidas em cela de vidro convencional com o uso do Autolab®. Considerando-se a comparação da perda de corrente de pico em função do tempo de aplicação do pulso entre as varreduras para cada metal individualmente e em conjunto observa-se que, salvo para o Cd(II), as perdas de corrente de pico em função do tempo para as varreduras de cada metal se mostraram maiores do que as varreduras na solução contendo os três metais. Esses resultados apontam para uma diminuição na intensidade da adsorção dos metais (Cu e Pb) em solo quando os mesmos se encontram em conjunto na mesma solução adicionada à amostra de solo.

Somando-se esse dado ao fato da adsorção do Cd ter se mostrado mais pronunciada na solução contendo os três metais do que na análise individual, pode se sugerir que haja uma competição entre os metais pelos sítios de adsorção disponíveis na fase sólida do solo, bem como uma influência das diferentes solubilidades dos íons metálicos em relação ao filme de Hg.

Os resultados indicam um favorecimento da adsorção de Cd em solo quando da coexistência dos íons em solução, o que indica uma maior reatividade deste íon em relação aos possíveis sítios reacionais (colóides, matéria-orgânica e complexações/formação de sais) existentes em solo.

Quando analisados separadamente, o Cu parece ser o íon com a maior perda de sinal em função do tempo, sendo que essa perda pode ser devido a adsorção ou ainda lixiviação do íon. A perda menos acentuada do sinal do Cd nas análises individuais pode ser explicada por sua grande reatividade causando uma menor lixiviação no solo, diferente do Cu e o Pb que não seriam tão afetados por reações ao longo de experimento de percolação.

Tabela 24. Correntes de pico iniciais e finais em função do tempo para as análises individuais e em conjunto de Cd, Pb e Cu, variação das correntes e perda de corrente de pico após 60 minutos.

Metal	I_p (nA) $t = 0$			I_p (nA) $t = 60$ min.		Diminuição de I_p ¹ (%)	
	A	B	Variação	A	B	A	B
Cd(II)	137,7	125,5	6,5%	30,3	0	78,1	100
Pb(II)	53,5	48,9	6,3%	7,6	25,3	85,8	48,3
Cu(II)	272,1	263,5	2,3%	8,7	135,1	96,8	49,7

A. Análises individuais; B. Análises com os três metais em conjunto;
¹ diferença de corrente entre $t = 0$ e $t = 60$ min.

4.13. Experimentos com amostras naturais

Para avaliar o desempenho das metodologias eletroanalíticas desenvolvidas e o sistema cela/extrator de cápsula porosa desenvolvido, foram obtidas curvas analíticas para Cd, Pb (ambos íons em uma mesma solução) e o inseticida paration metílico em cinco amostras naturais, sendo três amostras de águas e duas amostras de solos (vide seção 3.4), todas coletadas nas regiões de Itirapina / SP e São Carlos / SP. A Figura 69 apresenta os voltamogramas obtidos.

Figura 69. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para Cd e Pb (em uma mesma solução), e o inseticida paration metílico em águas naturais (Amostras A1, A2 e A3). Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} para os metais e 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV, $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (etapa de pré-acumulação apenas para os metais).

De um modo geral observa-se pelos voltamogramas da Figura 69 que os perfis voltamétricos do Cd(II), Pb(II) e paration metílico 3 amostras de águas naturais analisadas apresentam potenciais de pico semelhantes aos obtidos em água pura e com limites de detecção bastante satisfatórios e aparentemente sem interferências significativas do meio ou de interação entre o Cd e o Pb. Como já observado anteriormente, os potenciais de oxidação de Cd e Pb permitem que eles sejam determinados na mesma solução, com varreduras individuais (em cada janela específica de potencial). Observa-se que para o caso dos metais, o potencial de oxidação sofreu um deslocamento, de aproximadamente -100 mV, em relação aos resultados obtidos em água pura (-0,3 V para o Pb e -0,55 V para o Cd). Para o paration metílico, o potencial de redução característico de aproximadamente -0,55V se manteve inalterado. Esse resultado demonstra uma maior interação entre os íons metálicos e os constituintes do solo, do que com o inseticida orgânico. Essa variação de

potencial de resposta indica uma variação na energia necessária para se processar a reação redox para os dois íons e não necessariamente uma alteração na disponibilidade do íon em solução. Esta diferença de energia pode se dar em função de alterações no tamanho da camada de difusão de espécies, que sofre influência da composição do meio reacional e da quantidade de espécies entre a superfície eletródica e o seio da solução.

A Figura 70 apresenta os voltamogramas obtidos por adição padrão dos 3 analitos nos 2 solos e a Figura 71 as correntes de pico em função da concentração para os 3 analitos nas 5 amostras estudadas.

De um modo geral observa-se grande variação nas curvas analíticas com tendência de maior perda de sensibilidade para as amostras mais poluídas e solo mais argiloso e com maior teor de matéria orgânica e de óxidos de ferro na sua composição mineralógica, o que pode contribuir para a formação de complexos com os outros metais e mesmo com o pesticida.

Figura 70. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para Cd, Pb e o inseticida paration metílico em dois solos (Amostras LVA e LR). Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} para os metais e 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (etapa de pré-acumulação apenas para os metais).

Figura 71. Curvas analíticas obtidas para o inseticida paration metílico (a), Cd (b) e Pb (c) em águas naturais e dois solos. Veloc. de varredura de 2 mV s^{-1} para os metais e 20 mV s^{-1} para o paration metílico, altura de pulso de 50 mV , $E_{ac} = -1,1 \text{ V}$ e $t_{ac} = 300 \text{ s}$ (etapa de pré-acumulação apenas para os metais).

Considerando-se os resultados obtidos para Cd e Pb, pode ser observado que o efeito de saturação do filme de Hg em altas concentrações de metal parece ser mais significativo para o chumbo do que para o cádmio, uma vez que ocorre em concentrações mais baixas, sendo a quebra de linearidade próxima a $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o Pb. Conforme esperado, o Cd(II) responde de forma mais intensa do que o Pb(II). Essa mesma relação já foi verificada anteriormente em resultados prévios e na literatura. As maiores respostas observadas para ambos metais foram as da amostra de solo LVA e assim como no caso do paration metílico, isso se deve a baixa concentração de interferentes, como compostos orgânicos, que podem interferir na determinação dos dois íons pela ocorrência de reações de complexação ou mesmo adsorção dos metais na fase coloidal do solo.

A Tabela 25 apresenta os valores das menores quantidades detectáveis obtidas para o Cd, o Pb e o paration metílico nas cinco amostras estudadas.

Tabela 25. Menores quantidades detectáveis obtidas para o Cd, Pb e paration metílico nas cinco amostras estudadas.

Analito	Menor quantidade detectável ($\mu\text{g mL}^{-1}$)				
	Represa do Broa	Ribeirão Feijão	Monjolinho	LVA	LR
Cd(II)	0,32	0,46	0,53	0,15	0,16
Pb(II)	1,10	1,33	1,47	0,66	2,20
Paration metílico	0,23	0,24	0,74	0,55	0,56
Média	0,55	0,68	0,91	0,45	0,97

Considerando-se as médias dos limites de detecção obtidos e apresentados na Tabela 25 observa-se que dentre os 3 analitos avaliados, o Cd é o que possui o menor limite de detecção, sendo que o inseticida paration metílico também apresenta um limite de detecção bastante satisfatório.

Comparando-se os resultados obtidos para os dois solos estudados observa-se que os menores limites de detecção foram obtidos para o solo mais arenoso (LVA) em relação a amostra LR. Esse resultado já era esperado, dadas as variações e a diminuição de sensibilidade observadas ao longo dos estudos para o solo argiloso (LR).

Nos resultados obtidos para as amostras de águas naturais o comportamento observado também foi o esperado, sendo que os menores limites de detecção foram obtidos para as amostras de águas com menor concentração de interferentes, enquanto que a amostra da fonte mais poluída (Monjolinho) apresentou uma sensibilidade menor, i.e., maior limite de detecção.

Uma observação importante que pode ser feita à partir dos resultados obtidos é que uma vez que não há um pré-tratamento da amostra natural estudada, não se tem uma “abertura” da mesma, isto é, consegue-se detectar apenas os analitos disponíveis, ou lábeis, na matriz analítica, enquanto que quando se utilizam técnicas mais agressivas (como Absorção Atômica) a concentração total de analito é revelada, o que não corresponde necessariamente à quantidade reativa, e portanto ativa, nas soluções naturais.

5. Conclusões

O microeletrodo de irídio com filme eletrodepositado mostrou-se bastante robusto, ou seja, resistente e estável ao manuseio e uso nas determinações eletroanalíticas dos íons metálicos Cu, Pb e Cd por redissolução anódica e do inseticida paration metílico em solução de solo por voltametria de pulso diferencial.

Aliado à sua facilidade de construção e características favoráveis do irídio como baixa inércia química e alta condutividade elétrica e ótimas características de molhabilidade e aderência do mercúrio, fazem do irídio um excelente material para a confecção de eletrodos e microeletrodos com filme de Hg eletrodepositado. A eletrodeposição do filme por cronoamperometria é um procedimento simples e leva cerca de 1 hora para se ter o eletrodo pronto para ser utilizado. O comportamento microeletródico do irídio (diâmetro de 150 μm) mostrou-se bastante satisfatório quando comparado com os resultados obtidos para um microeletrodo de platina de 10 μm , possibilitando o uso do UME de irídio em solução de solo sem adição de eletrólito suporte.

Em um único eletrodepósito de Hg no microeletrodo de irídio é possível de se realizar 40 medidas voltamétricas com uma variação de cerca de 10 % nas correntes de pico de oxidação do Cu, Pb e Cd e de redução do paration metílico. Para diferentes eletrodepósitos obteve-se variações entre 10 e 30 %. Entretanto, utilizando um procedimento de normalização das correntes de pico foi possível obter-se boas recuperações dos analitos (85 a 115 %) com diferentes eletrodepósitos.

As metodologias eletroanalíticas desenvolvidas para o Cu, Pb e Cd apresentaram limites de detecção da ordem de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ em água pura e da ordem de $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ em amostras de águas naturais (Rios e Lagos). Para o paration metílico o limite de detecção foi de $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$ em água pura e da ordem de $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Os procedimentos eletroanalíticos estabelecidos foram utilizados para a obtenção de isotermas de adsorção dos 4 analitos em solos. Os resultados obtidos foram bastante consistentes, mostrando maior adsorção do Cd, seguido do Pb, Cu e Paration Metílico.

O conjunto cela/extrator de cápsula porosa apresentou resultados interessantes e inovadores, pois possibilitou a medida praticamente “in-situ” dos íons metálicos e inseticida paration metílico com o microeletrodo de irídio. A segunda versão do conjunto cela/extrator mostrou-se mais eficiente, pois possibilita uma visualização da solução do solo extraída, bem como o seu descarte e a limpeza da cela sem a necessidade da retirada da cápsula porosa do contato com o solo.

Os resultados obtidos utilizando o conjunto cela/extrator com os experimentos em caixas de solo com a adição de metais (separadamente ou em mistura) e do paration metílico possibilitaram o acompanhamento da dinâmica do transporte dos analitos no solo.

Apesar de preliminares e com necessidade de maior investigação em nível de campo, os resultados obtidos mostram grande potencial de aplicação do microeletrodo de irídio com filme eletrodepositado de mercúrio com o conjunto cela/extrator de cápsula porosa para a determinação simultânea de íons metálicos e pesticidas livres na solução do solo. O sistema poderia, por exemplo, monitorar áreas contaminadas ou

com potencial de contaminação próximas a indústrias potencialmente poluidoras, regiões agrícolas intensivas ou ainda ser usado como ferramenta de diagnóstico da composição do solo para otimização da produtividade de plantio de diversas culturas.

6. Referências Bibliográficas¹

- Alcântara, M.A.K.; Camargo, O.A. *Sci. Agric.* 3:58 (2001), 567.
- Babich, G.A. ; Kisil, E.P. *Ind Lab.* 59:7 (1993), 655.
- Begg, C.B.M.; Kirk, G.J.D.; Mackenzie, A.F.; Neue, H.U. *New Phytol.* 128 (1994), 469.
- Bowman, B.T. *J. Environ. Sci. and Health part B – Pesticides Food Contaminants and Agricult. Wastes*, 16:2 (1981), 113.
- Branco, S.M. ; Rocha, A.A. *Elementos de Ciências do Ambiente*. CETESB, São Paulo, 2.ed., 1987.
- Brett, A.M.O. ; Brett, C.M.A. *Electroquímica*. Universidade de Coimbra, Oxford University Press, Coimbra, Portugal, 1993.
- Brett, C.M.A.; Fungaro, D.A. *J. Braz. Chem. Soc.* 11:3 (2000), 298.
- Campbell, R.; Greaves, M.P. in: Lynch, J.M. (Ed.), *The Rhizosphere*, p. 11-34, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- Carden, D.E.; Diamond, D.; Miller, A.J. *J. Experim. Botany*, 52:359 (2001), 1353.
- Carvalho, R.M.; Kubota, L.T.; Rohwedder, J.J. *Quím. Nova*, 22:4 (1999).
- Castanho, G.M.; Vaz, C.M.P.; Machado, S.A.S.; *J. Braz. Chem. Soc.* 14:4 (2003), 594.
- Daniele, S.; Bragato, C.; Baldo, M.A. *Anal. Chim. Acta*, 346 (1997), 145.
- Daniele, S.; Bragato, C.; Baldo, M.A. *J. Braz. Chem. Soc.*, 13:4 (2002), 425.
- Daniele, S.; Mazzocchin, G.A. *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993), 3.
- Fernandes, M.S. *Nutrição Mineral de Plantas*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa – MG, 2006.
- Golas, J.; Galus, Z.; Osteryoung, J. *Anal. Chem.* 59 (1987), 389.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

Hasse, E.E.S.; Castagno, K.R.L.; Piatnicki, C.M.S.; Azambuja, D.S.; Stelbach, V.M. *Can. J. Anal. Sci. Spec.* 43:6 (1998), 153.

Hepel, T.; Osteryoung, J. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), 752.

Hocevar, S.B.; Svancara, I.; Vytras, K.; Ogorevc, B. *Electrochimica Acta.* 51 (2005), 706.

Huebra, M.J.G.; Hernández, P.; Ballesteros, Y.; Hernández, L. *Talanta*, 54 (2001), 1077.

Huebra, M.J.G.; Hernández, P.; Ballesteros, Y.; Hernández, L.; Fresenius J. *Anal. Chem.* 368 (2000), 853.

Huebra, M.J.G.; Hernández, P.; Nieto, O.; Ballesteros, Y.; Hernández, L. Fresenius, J. *Anal. Chem.* 367 (2000), 474.

IBAMA; *Manual de testes para a avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos*, Brasília, 1990

Jungk, A. in: Waisel J. et al. (Ed.), *Plant Roots*, p. 455-481, Marcel Dekker, New York. (1991).

Jungk, A.; Seeling, B.; Gerke, J. *Plant Soil*, 155/156 (1993), 91.

Kimura, M.; Murakami, H.; Wada, H. *Soil Sci. Plant Nutr.* 38 (1994), 55.

Kludze, H.K.; DeLaune, R.D. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58 (1994), 1838.

Kounaves, S.P.; Buffle, J. *J. Electrochem. Soc.* 133:12 (1986), 2495.

Kounaves, S.P.; Buffle, J. *J. Electroanal. Chem.* 216 (1987), 53.

Kounaves, S.P.; Deng, W. *Anal. Chem.* 65 (1993), 375.

Kuchenbuch, R.; Jungk, A. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147 (1984), 435.

Liu, T.Z.; Lai, D.; Oslerloh, J.S.; *Anal. Chem.* 69 (1997), 3539.

Lynch, J.M. *Soil Biotechnology*, (1998).

McBride, M.; Sauve, S.; Hendershot, W. *Euro. J. Soil Sci.* 48 (1997), 337.

Marschner, H. in: Huang, P.M. (Ed.), *Soil Chemistry and Ecosystem Health*, number 52, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, 1998.

Matsuoka, H.; Saito, M. *Electrochemistry*, 68:5 (2000), 314.

McLaughlin, M.J. in: Huang, P.M. (Ed.), *Soil Chemistry and Ecosystem Health*, number 52, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, 1998.

McNeal, B.L. ; Nor, Y.M. *Chem Spec Bioavailab*; 5:4 (1993), 135.

Merkoçi, A.; Vasjari, M.; Fàbregas, E.; Alegret, S. *Mikrochim. Acta*, 135 (2000), 29.

Meurer, E.J.; *Fundamentos de química do solo*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, EVANGRAF, Porto Alegre, 3d., 2006.

Montenegro, M.I.; Queirós, M.A.; Daschbach, J.L. *Microelectrodes: Theory and Applications*. NATO Advanced Study Institute, Kluwer Academic Publishers, Alvo, Portugal, 1991.

Nobre, A.L.D.; Mazo, L.H. *Quim. Nova*, 20:4 (1997), 412.

Nyholm, L.; Bjorefors, F. *Anal. Chim. Acta*, 327 (1996), 211.

Opydo, J. *Water Air Soil Poll.* 45:1-2 (1989), 43.

Osteryoung, J.; Golas, J.; Galus, Z. *Anal.Chem.* 59 (1987), 389.

Silva, P.R.M.; El Khakani, M.A.; Chaker, M.; Champagne, G.Y.; Chevalet, J.; Gastonguay, L.; Lacasse, R.; Ladouceur, M. *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999), 249.

Silva, P.R.M.; El Khakani, M.A.; Chaker, M.; Dufresne, A.; Couchesne, F. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 76:1-3 (2001), 250.

Silva, S.M.; Alves, C.R.; Correa, A.N.; Martins, R.M.; Nobre, A.L.R.; Machado, S.A.S.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A. *Quim. Nova*, 21:1 (1999), 78.

Skoog, D. A. ; Holler, F.J. ; Crouch, S.R. *Principles of Instrumental Analysis*, Brooks Cole Publ., 6ed., Stanford University, 2006.

Sparks, D.L.; Grossl, P.R. *Geoderma*, 67 (1995), 87.

Tavares, M.C.; Machado, S.A.S.; Mazo, L.H. *Electrochim. Acta*, 46 (2001), 4359.

Tercier, M.-L.; Buffle, J. *Electroanalysis*, 5 (1993), 187.

Tercier, M.-L.; Parthasarathy, N.; Buffle, J. *Electroanalysis*, 7:1 (1995), 55.

Vitre, R.R. De; Tercier, M.-L. *Anal. Chim. Acta*, 249 (1991), 419.

Voonlar, C. ; Reinke, R. ; Simon, J. *Fresen J Anal Chem.* 349:8-9 (1994), 692.

Wauchope, R. D.; Buttler, T. M.; Hornsby A. G.; Augustijn-Beckers, P. W. M.; Burt, J. P. *SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decisionmaking. Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123:1-157 (1992), 5.

Wang, J.; Wang, J.; Adeniyi, W.K.; Kounaves, S.P. *Electroanalysis*, 12 (2000), 44.

Wechter, C.; Osteryoung J. *Anal. Chem.* 61 (1989), 2092.

Wegner, L.H.; Zimmermann, U. *Plant J.*, 32:3 (2002), 409.

Wehmeyer, K.R.; Wightman, R.M. *Anal. Chem.* 57 (1985), 1989.

Wojciechowski, M. ; Balcerzak, J. *Anal Chem*; 62:13 (1990), 1325.

Youssef, R.A.; Chino, M. J. *Plant Nutr.* 10 (1987), 1185.

Yuan, G.; Lavikulich, L.M. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 28:6-8 (1997), 571.

Zen, J.M.; Jou, J.J.; Kumar, A.S. *Anal. Chim. Acta*, 396 (1999), 39.

Zhang, T.C.; Pang, H. *Environ. Sci. Technol.* 33:8 (1999), 1293.